

**Determinación de la Concentración Elemental del Plasma de Aire
Atmosférico Producido por la Técnica Laser-Induced Breakdown
Spectroscopy**

SANTIAGO ALBERTO AGUDELO ESTRADA

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

Facultad de Ingenierías
Programa de Ingeniería Física

PEREIRA, 2017

**Determinación de la Concentración Elemental del Plasma de Aire
Atmosférico Producido por la Técnica Laser-Induced Breakdown
Spectroscopy**

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO POR

Santiago Alberto Agudelo Estrada

COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE INGENIERO FÍSICO

DIRECTOR DE TRABAJO DE GRADO

PhD. Henry Riascos Landázuri

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

Facultad de Ingenierías
Programa de Ingeniería Física

PEREIRA, 2017

*A mi familia,
por su apoyo incondicional.*

Agradecimientos

Agradezco a mi familia por su amor, apoyo constante y presencia en las decisiones y emprendimientos tomados por mí.

Agradezco a los miembros del grupo de investigación Plasma, Láser y Aplicaciones de la Universidad Tecnológica de Pereira y en especial al Profesor Henry Riascos, por compartir su amplio conocimiento, guiarme en la realización de este trabajo e introducirme en el área de investigación.

A mis compañeros de carrera, también les agradezco por estos años llenos de conocimiento.

Índice General

INTRODUCCIÓN.....	15
1.1 DEFINICIÓN DEL PLASMA.....	15
1.1.1 <i>Plasma producido por ablación láser</i>	16
1.2 BREAKDOWN.....	19
1.3 EMISIÓN ÓPTICA	22
1.4 EVOLUCIÓN DE LA PLUMA DEL PLASMA	24
1.5 OBJETIVOS DE LA TESIS	25
1.6 ENFOQUE DE LA TESIS	26
2.....	28
FUNDAMENTOS DEL PLASMA PRODUCIDO POR LÁSER.....	28
2.1 FRECUENCIA DEL PLASMA	28
2.2 LONGITUD DE DEBYE	29
2.3 GRADO DE IONIZACIÓN.....	29
2.4 TEMPERATURA	29
2.5 PLASMA ÓPTICAMENTE FINO	30
2.6 MECANISMOS DE ENSANCHAMIENTO DE LAS LÍNEAS.....	31
2.6.1 <i>Ensanchamiento natural</i>	31
2.6.2 <i>Ensanchamiento Doppler</i>	32
2.6.3 <i>Ensanchamiento Stark</i>	32
2.6.4 <i>Ensanchamiento Instrumental</i>	33
2.7 EQUILIBRIO	34
2.7.1 <i>Equilibrio Termodinámico Local (ETL)</i>	35
2.7.2 <i>Equilibrio químico</i>	36
3.....	37

ANÁLISIS CUANTITATIVO	37
3.1 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DEL PLASMA	37
3.1.1 <i>Ajuste de Boltzmann</i>	38
3.1.2 <i>Diagrama de Saha-Boltzmann</i>	39
3.2 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DEL PLASMA	41
3.3 EL MÉTODO DE CALIBRACIÓN LIBRE (CF-LIBS)	42
3.4 CORRECCIÓN DE AUTO-ABSORCIÓN	43
3.4.1 <i>Corrección con la razón de intensidades (“Intensity ratio of two lines correction”)</i>	44
3.4.2 <i>Corrección del ancho a media altura (“Full width at half maximum correction”)</i>	44
4.....	46
SISTEMA EXPERIMENTAL	46
4.1 DISEÑO EXPERIMENTAL	46
4.1.1 <i>Láser Nd: YAG</i>	48
4.1.2 <i>Espectrómetro Czerny-Turner</i>	50
4.1.3 <i>Espectrómetro Czerny-Turner con óptica imaging</i>	51
4.2 CARACTERIZACIÓN DEL PLASMA	52
4.2.1 <i>Espectroscopia de emisión óptica</i>	52
5.....	54
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	54
5.1 ANÁLISIS CUALITATIVO.....	54
5.2 SELECCIÓN Y MEDIDA DE LAS LÍNEAS ESPECTRALES	55
5.3 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL PLASMA	58
5.4 CORRECCIÓN DE AUTO-ABSORCIÓN	62
5.5 DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DEL AIRE ATMOSFÉRICO	63
6.....	67
CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....	67
6.1 CONCLUSIONES	67
6.2 TRABAJOS FUTUROS	68

Índice de tablas

TABLA 4. 1. RESUMEN DE LOS PARÁMETROS DEL LÁSER Y DEL ESPECTRÓMETRO.	47
TABLA 4. 2. PROPIEDADES FÍSICAS Y ÓPTICAS DEL ND: YAG.	48
TABLA 5. 1. PARÁMETROS DE LAS LÍNEAS ESPECTRALES CONSIDERADAS EN EL ANÁLISIS CUANTITATIVO DEL AIRE ATMOSFÉRICO.....	59
TABLA 5. 2. TEMPERATURA Y DENSIDAD DE ELECTRONES DEL PLASMA PARA LOS DIFERENTES ESPECTROS INVESTIGADOS, ANTES (LIBS) Y DESPUÉS (CF-LIBS) DE LA CORRECCIÓN DE AUTO-ABSORCIÓN. LA TEMPERATURA SE OBTUVO CON EL DIAGRAMA DE SAHA-BOLTZMANN Y LA DENSIDAD ELECTRÓNICA SE DETERMINÓ A TRAVÉS DEL ENSANCHAMIENTO DE LA LÍNEA $H\alpha$	59
TABLA 5. 3. DENSIDAD DEL NÚMERO DE ÁTOMOS ESTIMADA POR ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER SIN (LIBS) Y CON (CF-LIBS) CORRECCIÓN DE AUTO-ABSORCIÓN PARA DOS LONGITUDES DE ONDA DEL LÁSER DIFERENTES.	65

Índice de figuras

FIGURA 1. 1. EL “MAPA” DE VARIOS PLASMAS. NFR (PLASMA FUTURO POR FUSIÓN NUCLEAR); “LASER” (PLASMAS PRODUCIDOS POR LÁSER). LA LÍNEA OBLICUA MUESTRA LA LEY DE ESCALA PARA EL HIDRÓGENO NEUTRO E IONES SIMILARES A HIDRÓGENO DE ACUERDO CON LA CARGA NUCLEAR Z.	16
FIGURA 1. 2. DURACIÓN PULSO LÁSER DE NANOSEGUNDOS.	19
FIGURA 1. 3. ABLACIÓN LÁSER CON PULSOS DE ALGUNOS NANOSEGUNDOS.	19
FIGURA 1. 4. IONIZACIÓN MULTIFOTÓNICA.	21
FIGURA 1. 5. ESQUEMA DE LA MULTIPLICACIÓN DE ELECTRONES.	21
FIGURA 1. 6. EMISIÓN DE CHISPAS DESPUÉS DE DIFERENTES RETARDOS DE TIEMPO RELATIVOS A LA FORMACIÓN DE CHISPAS [22].	23
FIGURA 1. 7. TRANSICIÓN ELECTRÓNICA ENTRE DOS ESTADOS ESTACIONARIOS DE UN ÁTOMO.	24
 FIGURA 2. 1. ESPECTRO EXPERIMENTAL DE DOS LÍNEAS AUTO-ABSORBIDAS DE AL I CENTRADAS EN 394.40 Y 396.15 NM.	31
 FIGURA 4. 1. ARREGLO DEL SISTEMA EXPERIMENTAL DE LA TÉCNICA LIBS.....	47
FIGURA 4. 2. MONTAJE EXPERIMENTAL LIBS EN EL LABORATORIO DE PLASMA (UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA)	48
FIGURA 4. 3. ESQUEMA DEL LÁSER Nd: YAG.	49
FIGURA 4. 4. EMISIÓN DE UN FOTÓN CON LONGITUD DE ONDA DE 1064 NM.....	50
FIGURA 4. 5. ESQUEMA ÓPTICO DE UN ESPECTRÓMETRO CZERNY-TURNER.....	51
FIGURA 4. 6. IMAGEN DE UNA FIBRA ÓPTICA ADQUIRIDA CON UN ESPECTRÓMETRO TIPO IMAGING. EL EJE HORIZONTAL ESTÁ CALIBRADO EN LONGITUD DE ONDA. EL EJE VERTICAL REPRESENTA LA UBICACIÓN ESPACIAL.	52

FIGURA 5. 1. ESPECTROS LIBS MOSTRANDO LAS LÍNEAS ESPECTRALES DE LOS ELEMENTOS IDENTIFICADOS EN EL ANÁLISIS CUALITATIVO PARA UNA LONGITUD DE ONDA DE LÁSER DE 1064 NM.....	55
FIGURA 5. 2. ESPECTROS LIBS MOSTRANDO LAS LÍNEAS ESPECTRALES DE LOS ELEMENTOS IDENTIFICADOS EN EL ANÁLISIS CUALITATIVO PARA UNA LONGITUD DE ONDA DE LÁSER DE 532 NM.....	56
FIGURA 5. 3. DECONVOLUCIÓN DE LAS LÍNEAS DE EMISIÓN H-ALPHA Y N II: 656,28 NM Y 661,06 NM.	57
FIGURA 5. 4. FUNCIÓN VOIGT AJUSTADA A LOS DATOS EXPERIMENTALES DE LA LÍNEA H-ALPHA PARA DIFERENTES LONGITUDES DE ONDA DEL LÁSER.	60
FIGURA 5. 5. ALGORITMO RECURSIVO APLICADO AL CÁLCULO DE LA TEMPERATURA DEL PLASMA CON LAS LÍNEAS DE EMISIÓN ESPECTRALES DEL ELEMENTO USADO COMO PATRÓN INTERNO.....	61
FIGURA 5. 6. A) DIAGRAMA DE SAHA-BOLTZMANN DEL NITRÓGENO SIN CORRECCIÓN DE AUTO-ABSORCIÓN PARA ESPECTROS OBTENIDOS CON DIFERENTES LONGITUDES DE ONDA DEL LÁSER. B) DIAGRAMA DE SAHA-BOLTZMANN DEL NITRÓGENO CON CORRECCIÓN DE AUTO-ABSORCIÓN PARA ESPECTROS OBTENIDOS CON DIFERENTES LONGITUDES DE ONDA DEL LÁSER. FUE SUMADA UNA CONSTANTE EN LOS DIAGRAMAS CON 532 NM PARA UNA MEJOR VISUALIZACIÓN.	62
FIGURA 5. 7. A, C) AJUSTE DE BOLTZMANN MULTI-ELEMENTO DE LAS INTENSIDADES DE LAS LÍNEAS ESPECTRALES ANALIZADAS ANTES DE LA CORRECCIÓN DE AUTO-ABSORCIÓN. B, D) AJUSTE DE BOLTZMANN MULTI-ELEMENTO DE LAS INTENSIDADES DE LAS LÍNEAS ESPECTRALES DESPUÉS DE LA CORRECCIÓN DE AUTO-ABSORCIÓN.	64
FIGURA 5. 8. CONCENTRACIÓN DE MASA (%) DETERMINADA POR CF-LIBS CON CORRECCIÓN DE AUTO-ABSORCIÓN PARA DIFERENTES LONGITUDES DE ONDA DE LÁSER, COMPARANDO LAS CONCENTRACIONES CON LA LITERATURA.	66

Resumen

En este trabajo, la técnica CF-LIBS (Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) fue empleada para estimar cuantitativamente la composición elemental de plasmas de aire atmosférico generados bajo distintos parámetros y los resultados obtenidos fueron comparados, posteriormente, con la composición elemental del aire presente en la literatura. Un plasma fue generado al enfocar la radiación de un láser pulsado Nd:YAG, con longitud de onda de 1064 nm, con una energía de 200 mJ y un tiempo de duración de pulso de 9 ns a una tasa de repetición de 10 Hz sobre el aire a presión y temperatura atmosférica. El segundo fue generado al enfocar la radiación de un láser pulsado Nd:YAG con longitud de onda de 532 nm, con una energía de 100 mJ y un tiempo de duración de pulso de 9 ns a una tasa de repetición de 20 Hz. Las líneas de emisión atómicas e iónicas de los espectros LIBS que fueron utilizadas en el análisis cuantitativo fueron adquiridas de la región central del plasma donde la intensidad del multiplete $^4P - ^4S^o$ fue máxima. Se utilizó como patrón interno las líneas atómicas e iónicas del Nitrógeno. Para calcular la temperatura del plasma se utilizó el diagrama de Saha-Boltzmann. La densidad electrónica se obtuvo por medio del ancho a media altura (FWHM) de la componente lorentziana de la línea H-alpha. Para aumentar la precisión de los resultados, fueron considerados los efectos de auto-absorción.

Prefacio

La técnica llamada "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy" (LIBS), es un método analítico que utiliza la espectroscopia de emisión óptica (OES) para realizar análisis cualitativos y cuantitativos. Este método ha sido empleado con éxito en el análisis de sólidos, líquidos y gases [1, 2]. La mayoría de las investigaciones, con este método, se realizaron en muestras sólidas. Un plasma generado sobre la superficie de una muestra sólida presenta una mayor reproducibilidad y su señal óptica presenta una buena relación entre la señal y el ruido. En experimentos con muestras sólidas, un pulso láser de alta intensidad es enfocado sobre la superficie de la muestra generando un plasma, la emisión de la pluma de este plasma se adquiere con una fibra óptica que está acoplada a un espectrógrafo. La radiación emitida por la pluma carga información sobre la composición de la muestra, ya que cada elemento emite un único conjunto de líneas espectrales con longitudes de onda bien definidas [3, 4, 5].

En general, un análisis cuantitativo con la técnica LIBS es hecha usando curvas de calibración. Para producir estas curvas se necesitan varias muestras certificadas con concentraciones diferentes del elemento a analizar y las muestras deben presentar la misma matriz del blanco en el análisis [5, 6]. Este método requiere que todas las condiciones experimentales durante las mediciones de las muestras de referencia y de las muestras en análisis sean iguales. En esta tesis utilizamos otro enfoque analítico, conocido como CF-LIBS (Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) [7-12], este método se basa en un modelo matemático que describe la emisión del plasma, sin exigir curvas de calibración o muestras de referencia. El conocimiento de la temperatura y de la densidad del plasma es el punto crucial para aplicar este modelo. Muchos trabajos han seguido en la dirección de intentar mejorar este modelo, creando nuevos métodos para determinar la temperatura y la densidad de los plasmas LIBS [13-19]. El método CF-LIBS es frecuentemente afectado por el efecto de la auto-absorción, y este efecto se aprecia más en las líneas espectrales de los elementos de mayor concentración. La auto-absorción disminuye la intensidad de la línea y provoca la distorsión de su perfil espectral,

aumentando la anchura a la media altura de la misma. Las líneas con mayor probabilidad de transición y menor valor para la energía de excitación están más expuestas al efecto de auto-absorción [20-23]. La auto-absorción puede acabar con la precisión de los resultados cuantitativos.

En esta tesis, se ha desarrollado un nuevo procedimiento para una aplicación más precisa de la técnica CF-LIBS en muestras gaseosas. Este procedimiento se basa en el uso de un método simple para corregir la auto-absorción. La elección del patrón interno se basa en algunos criterios, a saber: sus líneas deben tener probabilidades de transición con valores precisos, deben poseer parámetros de ensanchamiento Stark y su espectro óptico debe presentar líneas atómicas e iónicas en la banda espectral observada.

Esta investigación se divide en 6 capítulos. En los primeros tres capítulos, presentamos la base teórica para que el lector tenga un mejor entendimiento de los demás capítulos. En el capítulo 4 abordamos los materiales, las técnicas y los métodos utilizados durante las realizaciones de los experimentos. En el capítulo 5 presentamos el análisis de los datos obtenidos en una rica discusión basada en los tópicos expuestos en los capítulos anteriores. Al concluir este documento, presentamos en el capítulo 6 las conclusiones obtenidas durante la realización de este trabajo.

Capítulo 1

Introducción

1.1 Definición del plasma

El plasma es el estado en el cual la materia se encuentra total o parcialmente ionizada. La ionización, ocurre cuando uno o más electrones son arrancados de un átomo o molécula neutral durante la absorción de energía por parte de estas especies, energía producida por una fuente de excitación externa. Usualmente el plasma es un gas ionizado, pero para ser considerado como plasma debe cumplir las siguientes características:

1. Cuasi-neutralidad.
2. Comportamiento colectivo.
3. Baja frecuencia de colisión.

La cuasi-neutralidad del plasma ocurre debido a que el número de cargas positivas es igual al número de cargas negativas, por lo tanto, su carga neta es nula. La separación de carga entre los electrones y los iones da origen a campos eléctricos y el flujo de partículas cargadas, genera corrientes y campos magnéticos. Estos campos son considerados de largo alcance, ya que afectan el movimiento de otras partículas cargadas lejanas (comportamiento colectivo) y producen fenómenos de gran complejidad [25, 26].

El 99% de la materia del universo se encuentra en estado plasma y se presenta de manera natural en el medio interestelar (la materia entre las estrellas) y en la ionosfera, tormentas solares, nebulosas gaseosas, etc. Los plasmas de laboratorio, se producen por el aumento de la temperatura de una sustancia hasta ionizar los átomos que la componen [17]. Existen diferentes métodos para la producción de plasmas, y dependiendo del método, el plasma puede tener diferentes características:

- Densidad (alta o baja).
- Temperatura (alta o baja).
- Estabilidad o inestabilidad.

Los diferentes tipos de plasma dependiendo de sus características se muestran en la figura 1.1 [24]:

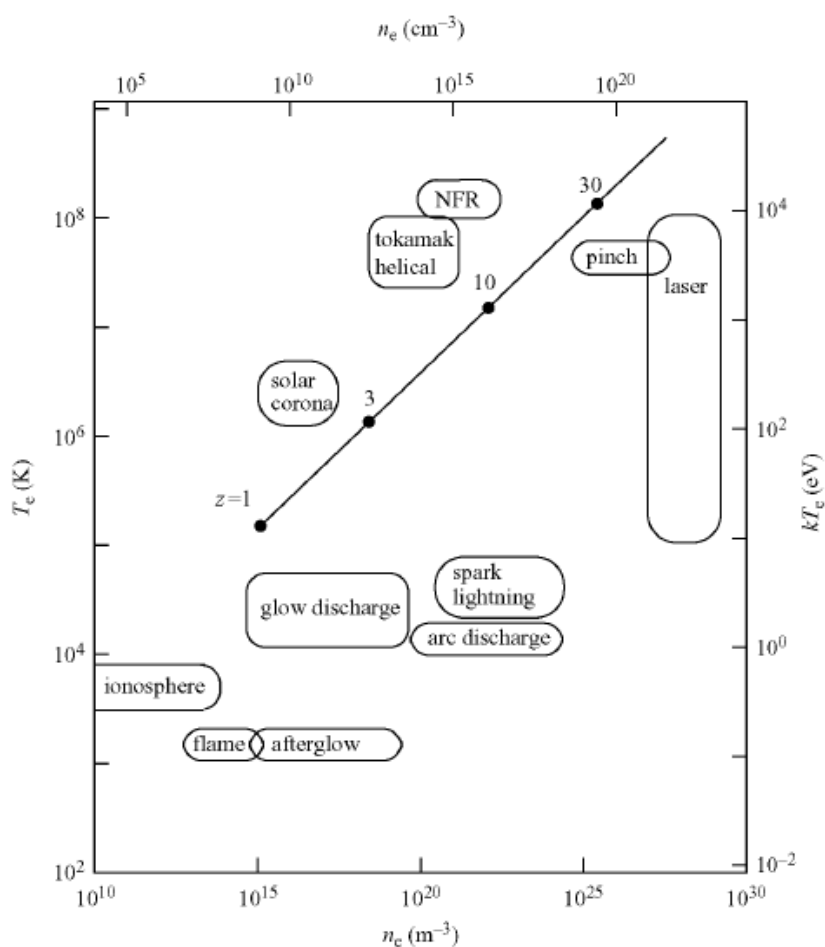


Figura 1. 1. El “mapa” de varios plasmas. NFR (plasma futuro por fusión nuclear); “laser” (plasmas producidos por láser). La línea oblicua muestra la ley de escala para el hidrógeno neutro e iones similares a hidrógeno de acuerdo con la carga nuclear z .

1.1.1 Plasma producido por ablación láser

El plasma producido por láser se forma por la interacción entre un haz de fotones procedente de un láser con un blanco que puede ser sólido, líquido o gaseoso. La irradiancia del láser tiene que ser lo suficientemente alta para generar rupturas en los enlaces atómicos y dar inicio a un proceso de ionización y excitación de las partículas que absorben energía del haz.

El fenómeno de la ablación se refiere a la remoción de material de la superficie de un blanco de una forma explosiva. Un pulso láser de alta potencia calienta localmente una pequeña área de una superficie que pasa del estado sólido al gaseoso en una fracción de la duración del pulso (ver figura 1.2). Este proceso se puede dividir en etapas, como se explica a continuación [1, 2]:

- **Calentamiento**

El calentamiento de la superficie es la primera manifestación de la interacción entre el haz láser y las partículas que componen la red cristalina del blanco. Cuando el haz incide sobre una superficie sólida, la energía del haz es absorbida por sus electrones. Lo que aumenta la energía cinética de los mismos, los electrones pasan a chocar con la red cristalina provocando un crecimiento exponencial de sus vibraciones, esto se manifiesta como un aumento local de la temperatura del área enfocada. La figura 1.3 muestra un esquema del calentamiento, el haz láser alcanza dos profundidades de penetración, una óptica y otra térmica. La primera indica el alcance del campo eléctrico del láser dentro del material y describe la longitud a lo largo del cual la irradiación láser incidente disminuye $1/e$ (37%) de su valor inicial. La segunda es una medida de la longitud de propagación de la energía térmica hacia el interior de la muestra.

- **Vaporización**

Las partículas de la región irradiada absorben energía del haz hasta que superen la energía de conexión entre las moléculas y los átomos pasando del estado sólido al vapor instantáneamente. Entonces, una nube de vapor de alta densidad y alta presión, es creada e inicia su expansión en una dirección perpendicular a la superficie del blanco. La figura 1.2 representa el momento en que la superficie está pasando del estado sólido al estado de vapor (sublimación).

- **Material ablacionado**

Durante la interacción entre el láser y el blanco se produce una remoción de material. El material de la región irradiada y parcialmente evaporado es transferido al estado de plasma, donde las especies atómicas son excitadas y emiten radiación óptica. Sin embargo, una parte del material removido deja el blanco en las formas de vapor, partículas o líquido. La interacción entre el material que compone el blanco y el rayo láser es tan rápida y violenta que solo una parte superficial del blanco es vaporizado. Las partículas en la región vaporizada siguen ganando energía cinética y expandiéndose de forma explosiva, lo que fragmenta el material, expulsando partículas y "clusters" (aglomerados) que viajan junto al vapor. Durante la expansión del vapor también se condensan y forman partículas o precipitados en la vecindad de la región de interacción con el blanco. Algunas partículas expulsadas regresan a la superficie del blanco depositándose. Cuando se produce una fase de fusión (en el caso de la interacción entre un láser pulsado con un metal) una parte de la masa removida es expulsada en forma líquida, lo que produce una especie de salpicadura en el entorno del cráter cuando el líquido se solidifica [27]. Cuando el material es removido del blanco, se forma un cráter en la región donde el láser fue enfocado. Todo el proceso de ablación ocurre durante la llegada del pulso láser (ver figura 1.2).

- **Onda de choque**

La ablación realizada en la presencia de una atmósfera viene acompañada por la emisión de un sonido característico. El sonido es generado por una interacción violenta entre el láser y el blanco provocando un aumento rápido de la temperatura y, como consecuencia, de la presión. Este aumento provoca una explosión en la superficie del blanco con la expansión rápida del vapor, lo que genera una onda de choque ultrasónico que se escucha como un "clic" [27]. La onda de choque se propaga fuera del objetivo alejando todo el aire atmosférico circundante. Acompañando la onda de choque viene un gas caliente con la misma composición química del blanco que se expande formando una pluma de plasma, como se puede ver en la figura 1.3. Una vez se produce la formación del plasma los procesos de emisión por radiación tienen inicio con la emisión de una radiación continua de fondo llamada Bremsstrahlung y que posteriormente es sustituida por la emisión de un espectro con líneas discretas (ver figura 1.6).

1.2 Breakdown

Decimos que un fenómeno de "Breakdown" ocurre, cuando los átomos que forman parte de un medio sólido, líquido o gaseoso son sometidos a una excitación externa hasta

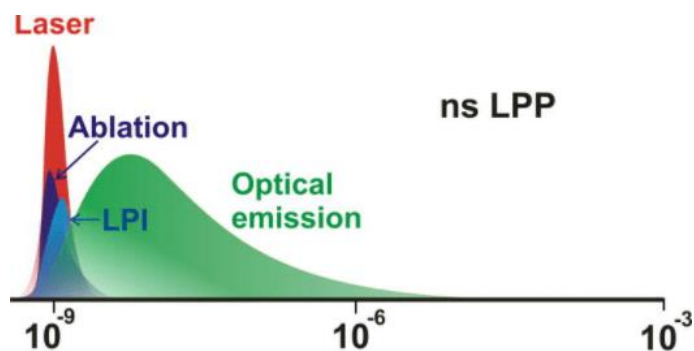


Figura 1. 2. Duración pulso láser de nanosegundos.

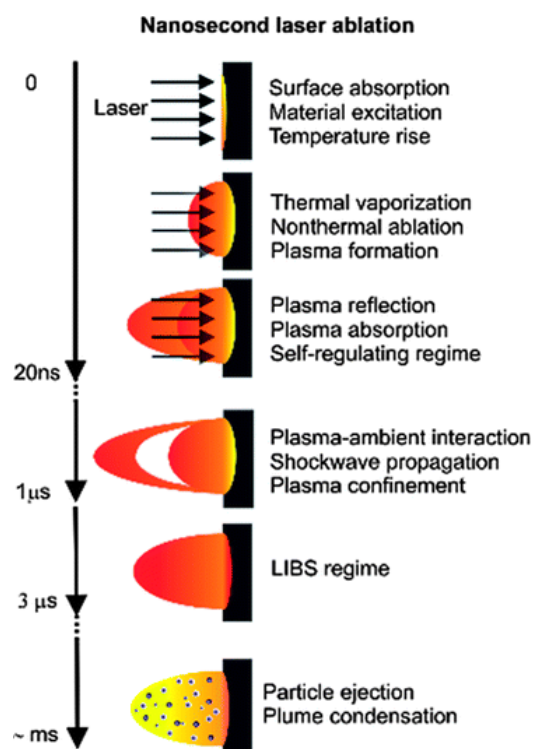


Figura 1. 3. Ablación láser con pulsos de algunos nanosegundos.

producir rupturas de los enlaces atómicos y la formación de un plasma. Este fenómeno consiste en una reacción en cadena donde el primer electrón, generalmente llamado "semilla", es acelerado por el campo eléctrico del láser y choca contra otro átomo que también es ionizado generando otro electrón libre; el nuevo electrón libre se acelera al absorber energía del campo eléctrico de la radiación láser y colisiona con otros átomos y este proceso se repite sucesivamente produciendo un efecto de avalancha [27]. Una forma de iniciar esta reacción en cadena es por el fenómeno de la ionización multifotónica, que puede ser representada por la siguiente ecuación:



donde A es el átomo, m es el número de fotones y $h \nu$ es la energía del fotón. En la figura 1.4 presentamos un esquema de la ionización multifotónica. Después de crear los electrones iniciales (semillas), la multiplicación electrónica se da por el efecto avalancha siguiendo la relación colisional:



Un esquema de esta multiplicación en cascada descrita por la ecuación (1.2), puede verse en la figura 1.5. La figura muestra un electrón ionizando varios átomos en un camino aleatorio dentro de un gas. La condición general para que la ionización colisional ocurra es que;

$$U_p > E_i \quad (1.3)$$

donde E_i es la energía de ionización y U_p es la energía media, entre colisiones, adquirida por los electrones libres en presencia del campo de radiación del láser. Cuando enfocamos un haz láser en el aire la energía media de los electrones puede ser calculada por:

$$U_p [eV] = 9.34 \times 10^{-20} \times (\lambda [nm])^2 \times I [W/cm^2] \quad (1.4)$$

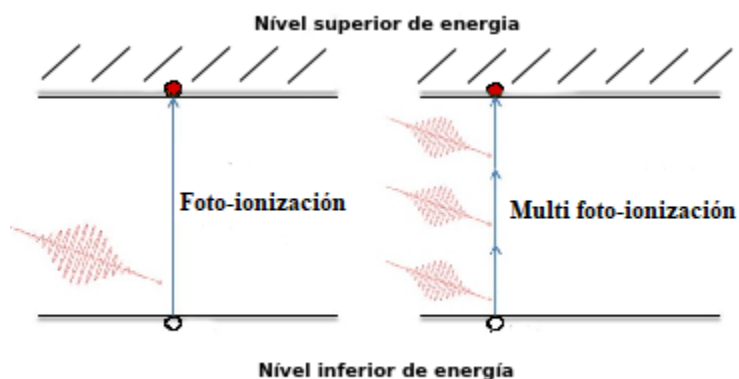


Figura 1. 4. Ionización multifotónica.

donde λ es la longitud de onda del láser e I es su irradiancia. Para que un láser pueda crear un “breakdown”, es necesario que tenga una irradiancia del orden de $10^9 \text{ W} / \text{cm}^2$, alcanzada fácilmente con un láser pulsado de nanosegundo [1, 2, 27]. Hay otra forma para ionizar un

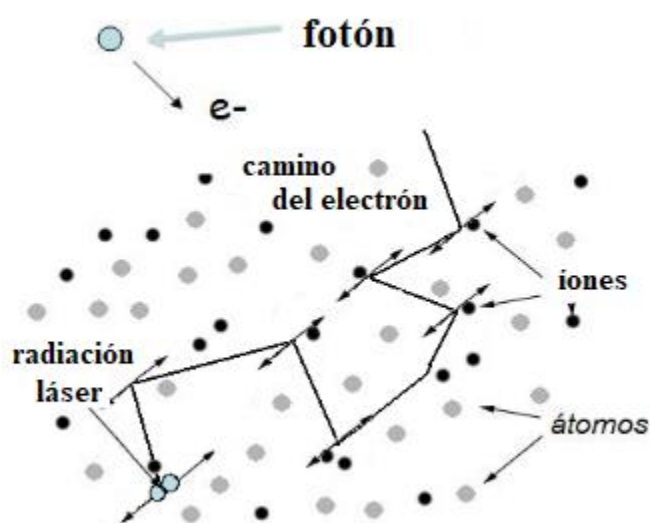


Figura 1. 5. Esquema de la multiplicación de electrones.

átomo y obtener el electrón inicial, y es la ionización por tunelamiento o campo. Generalmente, en un plasma inducido por láser, los fenómenos de ionización y tunelamiento se producen juntos, dependiendo de la longitud de onda del láser y de su

irradiancia. El tunelamiento o penetración de barrera es la posibilidad de una partícula con energía total U de penetrar en una región de energía potencial V , donde $U < V$, en nuestro caso $V = E_i$, este hecho, es imposible en la mecánica clásica. En la ionización por tunelamiento o campo, la barrera de potencial del átomo es reducida por el campo de la radiación externa de manera que se hace finita la probabilidad de que el átomo sea ionizado por el tunelamiento del electrón que generalmente está ubicado en el orbital más externo.

1.3 Emisión Óptica

En la ablación láser, el plasma que se compone de átomos procedentes del blanco, se expande en la atmósfera circundante deshaciéndose en pocos microsegundos. Ya en los primeros instantes de la creación, el plasma emite radiación luminosa. En los momentos iniciales, inferiores a $1\mu s$, la pluma de plasma emite una radiación continua debido a la deceleración de sus electrones por la interacción coulombiana con los iones positivos (Bremsstrahlung) y por la recombinación electrónica. Es prácticamente imposible separar la emisión por recombinación electrónica de la emisión por Bremsstrahlung, lo único que podemos afirmar es que la recombinación es dominante en las frecuencias más altas y el Bremsstrahlung en las frecuencias más bajas. En la secuencia, el espectro emitido presenta picos no definidos característicos de las emisiones atómicas, estos picos se destacan sobre el espectro continuo. Después del primer microsegundo de vida el plasma entra en un régimen colisional y pasa a emitir una radiación caracterizada por un espectro de líneas proveniente del decaimiento espontáneo de niveles excitados de los átomos neutros y de los electrones [28]. Se puede ver en la figura 1.6 que la pluma de plasma presenta una radiación que es muy fuerte en los primeros 10 ns de la creación del plasma y que con el paso del tiempo esta radiación va disminuyendo dando lugar a un espectro de líneas bien definidas, característico del elemento (o elementos) que conforman el blanco. Con el paso del tiempo el plasma, que se está expandiendo, entra en un equilibrio colisional y con baja absorción de radiación, esto hace que el plasma pueda ser descrito por ecuaciones de equilibrio y es transparente a su propia radiación.

El plasma emite una línea espectral cuando un electrón de sus átomos o iones, que está en un estado cuántico, sufre transición de un nivel superior (i), con energía E_i , hasta un nivel inferior (j), con menor energía E_j . De la conservación de energía podemos obtener la

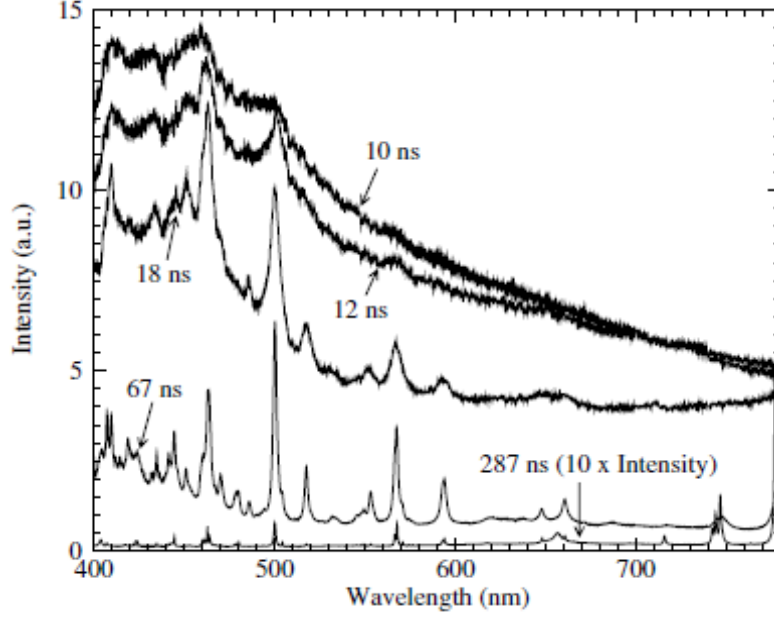


Figura 1. 6. Emisión de chispas después de diferentes retardos de tiempo relativos a la formación de chispas [22].

frecuencia o longitud de onda de la línea espectral emitida. La figura 1.7 representa la transición de un electrón entre dos estados atómicos, la transición viene acompañada por la emisión de un fotón con energía igual a $h\nu_{ij}$ que es la diferencia de energía entre los dos átomos estacionarios involucrados en la transición. Este fenómeno puede ser descrito por:

$$h\nu_{ij} = \frac{hc}{\lambda_{ij}} = E_i - E_j = \Delta E_{ij} \quad (1.5)$$

donde h es la constante de Planck, ν_{ij} es la frecuencia de la transición, c es la velocidad de la luz, λ_{ij} representa la longitud de onda y ΔE_{ij} es la diferencia de energía entre los estados estacionarios de la transición.

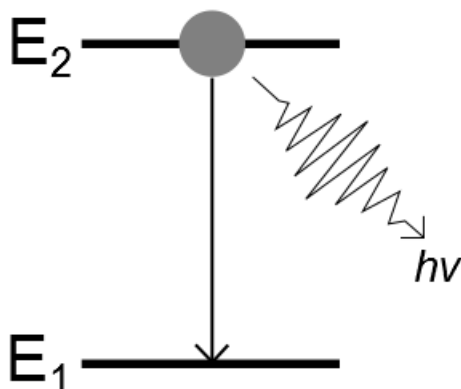


Figura 1. 7. Transición electrónica entre dos estados estacionarios de un átomo.

1.4 Evolución de la pluma del plasma

Al final del pulso láser, la pluma de plasma continúa expandiéndose a través de la atmósfera circundante. La densidad electrónica y la temperatura del plasma también evolucionan con el paso del tiempo. La expansión de la pluma depende de la cantidad y de las propiedades del material removido del blanco, de la cantidad de energía que fue absorbida del pulso láser, del tamaño de la región iluminada por el haz láser y del ambiente donde ocurre la ablación [29]. La mayoría de los espectros LIBS se registran con ventanas de cientos de nanosegundos y "delays" de algunos microsegundos después de la llegada del pulso láser a la superficie del blanco [30]. Comprender la expansión del plasma durante este período de tiempo es fundamental para optimizar las medidas. En el inicio de la expansión el plasma es altamente denso y emite una radiación constante. En estos primeros instantes, el plasma se encuentra fuera del equilibrio y posee una dinámica interna muy compleja e imposible de ser cuantificada en ecuaciones. Con el paso del tiempo, la pluma de plasma evoluciona, expandiéndose perpendicularmente al blanco, pasando a un régimen de equilibrio intersectorial donde la mayor parte de su energía es distribuida entre sus átomos e iones por las colisiones con los electrones libres. Al alcanzar este régimen la dinámica interna puede ser descrita por ecuaciones termodinámicas de equilibrio. El plasma entonces continúa en expansión libre hasta su extinción. A medida que evoluciona, el plasma va perdiendo energía, la pérdida de energía se da básicamente por la expansión y emisión de radiación, que son los dos principales efectos que enfrían al plasma [28]. El tiempo de vida del plasma varía mucho, y el principal factor es el medio donde él es generado. En vacío una pluma de plasma presenta

una vida media de no más de 2 μs ; en la atmósfera terrestre puede durar hasta 30 μs (ver figura 1.3); en un líquido, su duración es de 1 ms. Desde la creación hasta la extinción el plasma emite radiación, entonces, observando la radiación emitida se puede medir, con una buena aproximación, el tiempo de duración de la pluma de plasma.

1.5 Objetivos de la tesis

- **Objetivo general**

Determinar la concentración elemental de diferentes plasmas de aire a presión y temperatura ambiente generados con diferentes parámetros del láser pulsado como lo son longitud de onda y energía del pulso usando la técnica de espectroscopia de plasmas inducidos por láser sin calibración (CF-LIBS), con la cual se calcularon los parámetros principales del plasma como son la densidad y temperatura electrónica. Para alcanzar el objetivo general se han trazado los siguientes objetivos específicos: generar el plasma mediante la técnica ablación láser, medición de los espectros mediante la técnica de espectroscopia de plasmas inducidos por láser sin calibración (CF-LIBS), cálculo de los parámetros de plasma, cálculo de la densidad relativa del número de átomos de cada especie presente en el plasma y finalmente difusión de resultados obtenidos.

- **Objetivos específicos**

1. **Sistema experimental**

El grupo Plasma, Láser y Aplicaciones cuenta con dos láseres Nd:YAG, el primero (1064 nm; 330 mJ; 9 ns; 10 Hz) y el segundo (532 nm; 100 mJ; 9 ns; 20 Hz), los cuales se hacen incidir sobre el blanco, en este caso aire. Como primer objetivo específico pretendemos generar un plasma de aire a presión ambiente a alta fluencia del láser con la longitud de onda en el infrarrojo y en el visible.

2. **Adecuación del sistema óptico del sistema experimental**

Para el diagnóstico de plasmas inducidos por láser se cuenta con un espectrómetro Czerny-Turner de 0.55 m (TRIAX 550, Horiba) y una fibra óptica que nos permite obtener las líneas espectrales con una resolución de 0,025 nm. Adecuaremos el sistema óptico de tal manera que la intensidad de las líneas atómicas sea máxima.

3. Diagnóstico del plasma

La técnica de diagnóstico se basó en la espectroscopia de emisión óptica. La ventaja de esta técnica respecto a muchas otras es que no es invasiva, lo que permite que la muestra a analizar no sea perturbada con el instrumento de medida. Esta técnica de diagnóstico nos permitirá calcular los parámetros principales como son la temperatura y la densidad electrónica.

4. Cálculo de la densidad relativa

La técnica para calcular la densidad relativa se basó en la espectroscopia de plasmas inducidos por láser. Se corregirá la auto-absorción cuando sea necesario para cuantificar mejor la muestra.

5. Difusión de resultados

Difundir los resultados en diferentes eventos internacionales y/o nacionales, así como publicarlos en revistas reconocidas por la comunidad científica internacional.

1.6 Enfoque de la tesis

Esta tesis se divide en 6 capítulos. Una breve descripción del contenido de cada uno de ellos se presenta a continuación:

1 Capítulo: Se define el plasma producido por láser, su evolución y se da una breve descripción de las motivaciones para implementar la técnica de espectroscopia de plasma inducidos por láser sin calibración.

2 Capítulo: Se definen los fundamentos del plasma producido por láser con los parámetros principales. Además se describen los mecanismos que producen el ensanchamiento de las líneas espectrales.

3 Capítulo: Se describen los métodos para calcular los principales parámetros del plasma. Además se presenta la técnica utilizada para corregir la auto-absorción.

4 Capítulo: Se describe el diseño experimental y los equipos utilizados para el proceso de generación de plasma por láser pulsado. También se describe el método de análisis basado en la espectroscopia de emisión óptica.

5 Capítulo: Se presentan los resultados de los espectros LIBS obtenidos, como lo son temperatura, densidad electrónica y densidad relativa para plasma de aire atmosférico.

6 Capítulo: Se presentan las conclusiones y trabajos futuros.

Capítulo 2

Fundamentos del plasma producido por láser

Como se mencionó en el capítulo anterior, el plasma producido por láser nace con la ionización en cadena de los átomos que forman parte del vapor procedente de la ablación del blanco, después de la ionización y del calentamiento viene la expansión libre y el enfriamiento con la pérdida de energía radiativa [28]. En este capítulo vamos a enfocarnos en los fenómenos que, en nuestra opinión, son pertinentes para la explicación del comportamiento y de las propiedades del plasma. Como toda la información que cosechamos sobre el plasma fue retirada del espectro óptico, vamos a concentrar la mayor parte del texto en fenómenos relacionados con la espectroscopia [16-18].

Existen una serie de parámetros que describen y caracterizan un plasma. Estos parámetros, involucran la densidad electrónica N_e y la temperatura electrónica T_e (la temperatura electrónica se refiere a la medida de la energía cinética de las partículas). Algunos de los parámetros son:

2.1 Frecuencia del plasma

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi e^2 N_e}{m_e} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

Donde e , N_e y m_e son la carga del electrón, densidad electrónica y masa del electrón respectivamente.

La frecuencia del plasma se refiere a la frecuencia de oscilación de los electrones. La escala de tiempo para la separación de la carga es ω_p^{-1} . Para las perturbaciones con escala de

tiempo $t = \omega_p^{-1}$ el plasma permanece con carga neta nula (cuasi-neutro), y además el campo electromagnético con frecuencias menores que ω_p no puede propagarse en el plasma.

2.2 Longitud de Debye

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 \kappa_B T_e}{\eta_e e^2} \right) \quad (2.2)$$

Donde ϵ_0 , κ , T_e y e son la permeabilidad del vacío, la constante de Boltzmann, temperatura electrónica, densidad electrónica y carga del electrón respectivamente. La longitud de Debye es un parámetro físico importante para la descripción de un plasma. Esta indica la distancia a la cual fluye el campo eléctrico de una partícula cargada a otras partículas cargadas dentro del plasma. Las partículas cargadas se organizan de tal manera que apantallan cualquier campo electrostático dentro de una distancia del orden de la longitud de Debye. El apantallamiento de campos electrostáticos da lugar a los efectos colectivos de las partículas del plasma.

2.3 Grado de ionización

$$\alpha = \frac{\eta_i}{(\eta_i + \eta_a)} \quad (2.3)$$

Donde η_i es la densidad iónica y η_a es la densidad de átomos neutros.

El grado de ionización indica el porcentaje de átomos presentes en el plasma que se encuentran ionizados.

2.4 Temperatura

La temperatura electrónica es una medida aproximada de la energía cinética de las partículas presentes en el plasma. Debido a la gran diferencia de masa, los electrones alcanzan el equilibrio termodinámico mucho más rápido que los iones o átomos neutros [1, 2]. Por esta razón, la temperatura iónica puede ser muy diferente (generalmente menor) que la

temperatura de los electrones. La temperatura electrónica controla el grado de ionización. Un plasma se considera caliente cuando está totalmente ionizado, o frío, si sólo una pequeña fracción de átomos y moléculas del gas son ionizadas.

2.5 Plasma ópticamente fino

El análisis cuantitativo por la técnica espectroscópica LIBS se basa en el hecho de que el plasma es ópticamente fino. Un plasma es ópticamente fino cuando la radiación emitida lo atraviesa y escapa sin experimentar una absorción o dispersión significativa [25]. El espesor óptico τ de un plasma es una forma de cuantificar esta absorción y se describe por:

$$d\tau(\lambda) = -\kappa(\lambda)dx \quad (2.4)$$

donde $\kappa(\lambda)$ es el coeficiente de absorción y dx es la distancia recorrida por la radiación. Generalmente las líneas de emisión atómica más fuerte, es decir, las que provienen de los principales constituyentes de la muestra presentan absorción y la aproximación de plasma ópticamente fino, muchas veces no es aplicable [9]. Un plasma de alta densidad absorbe sus propias líneas de emisión, este fenómeno es conocido como auto-absorción. La auto-absorción es muy observada en las líneas resonantes, líneas que están ligadas al estado fundamental, o líneas que poseen valores altos para sus probabilidades de transición. El efecto de auto-absorción conduce a una distorsión en el perfil y en la intensidad de la línea espectral, aumentando la anchura de la línea y disminuyendo su altura [20, 21, 30]. Cuando esto ocurre con una línea espectral decimos que el plasma es ópticamente espeso a esta determinada longitud de onda. La auto-absorción de las líneas tiene un efecto negativo en el cálculo de los parámetros del plasma [7]. Cuando las líneas auto-absorbidas se utilizan para determinar la temperatura del plasma, el valor tiende a disminuir y el cálculo de la densidad tiende a aumentar el valor de la misma. Algunas veces, las líneas absorbidas pueden presentar la aparición de un mínimo central (self-reversal) (ver Fig. 2.1), esto dependerá de la densidad atómica de las regiones más frías de la pluma. Cuando esto ocurre, erróneamente podemos interpretar una línea de emisión como dos líneas espectrales distintas. En el límite de baja concentración donde el plasma se vuelve ópticamente fino, la intensidad integrada crece con

la densidad poblacional del número de átomos con un nivel superior de una determinada transición como se ve a continuación:

$$I_{ij} = h\nu_{ij}n^s \frac{A_{ij}g_i}{Q_s(T)} \exp\left(-\frac{E_i}{KT}\right) \quad (2.5)$$

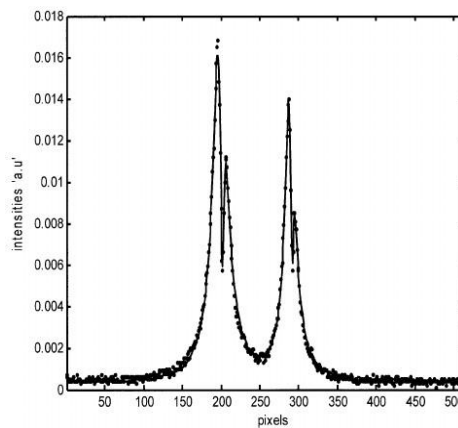


Figura 2. 1. Espectro experimental de dos líneas auto-absorbidas de Al I centradas en 394.40 y 396.15 nm.

2.6 Mecanismos de ensanchamiento de las líneas

La forma de una línea espectral es conocida como un perfil de línea. El perfil de una línea representa la variación de la densidad espectral (intensidad) con la longitud de onda. La forma de una línea refleja los fenómenos físicos que ella sufrió, cargando informaciones sobre el proceso de emisión y transmisión de los fotones [16].

2.6.1 Ensanchamiento natural

Cada estado cuántico excitado tiene un tiempo de vida intrínseco antes de decaer espontáneamente a un estado de energía menor. En el nivel más fundamental, una transición entre dos estados no resultará en la emisión o absorción de un fotón con una única longitud de onda. En cambio, un rango de longitud de onda puede excitar o desexcitar una transición cuántica. Este ensanchamiento natural es un resultado del principio de incertidumbre de

Heisenberg, el cual dice que existe una incertidumbre en el estado de energía ΔE de un sistema, debido a la incertidumbre del tiempo de vida Δt de un estado, tal que:

$$\Delta E \Delta t \approx h/2\pi \quad (2.6)$$

Donde $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ es la constante de Planck.

2.6.2 Ensanchamiento Doppler

El ensanchamiento Doppler se produce debido al movimiento térmico de los átomos o iones emitidos. Para una distribución de velocidad Maxwelliana, la forma de la línea espectral es Gaussiana y la contribución al ancho medio de la línea espectral, debido al efecto Doppler esta descrita por:

$$(\Delta\lambda)_{1/2} = 7.715 \times 10^{-5} \lambda \left(\frac{T_e}{M} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

Donde T_e es la temperatura electrónica en electrón-voltios y M la masa atómica.

2.6.3 Ensanchamiento Stark

El efecto Stark en el plasma se debe a las colisiones entre átomos emitiendo y partículas cargadas (iones y electrones), resultando en un ensanchamiento de la línea espectral y un desplazamiento del pico de la longitud de onda. Entre los diferentes métodos propuestos para la determinación de la densidad electrónica, el ensanchamiento de la línea de emisión debido al efecto Stark ha sido el más usado [19, 31]. Este método se basa en la suposición de que el efecto Stark es el mecanismo dominante en el ensanchamiento de la línea espectral, en comparación con el ensanchamiento debido al efecto Doppler y otros mecanismos de ensanchamiento debido a colisiones entre especies neutrales. El ensanchamiento de la línea espectral debido al efecto Stark, está relacionado con la densidad electrónica a través de la siguiente expresión [13,14]:

$$(\Delta\lambda)_{1/2} = 2W \left(\frac{\eta_e}{10^{16}} \right) + 3,5A \left(\frac{\eta_e}{10^{16}} \right)^{1/4} \times \left(1 - \frac{3}{4} N_D^{-1/2} \right) W \left(\frac{\eta_e}{10^{16}} \right) \quad (2. 8)$$

Donde el primer término es el ensanchamiento electrónico y el segundo el ensanchamiento iónico. A y W son el parámetro de ensanchamiento iónico y el parámetro de impacto electrónico respectivamente, N_D es el número de partículas en la esfera de Debye expresada como:

$$N_D = \frac{1.72 \times 10^9 [T_e (eV)]^{3/2}}{[\eta_e (\text{cm}^{-3})]^{1/2}} \quad (2. 9)$$

La contribución al ensanchamiento de la línea espectral es casi totalmente ocasionada por el impacto electrónico, y, por lo tanto, la contribución total del efecto Stark puede ser estimada por el primer término de la ecuación (2.9) [31], la cual se reduce a:

$$(\Delta\lambda)_{1/2} = 2W \left(\frac{\eta_e}{10^{16}} \right) \quad (2. 10)$$

Donde η_e es la densidad electrónica en cm^{-3} y el parámetro W puede ser encontrado en la referencia [23, 32].

2.6.4 Ensanchamiento Instrumental

La dispersión de la luz provocada por los componentes ópticos durante la observación de una línea espectral influirá en su ensanchamiento, introduciendo errores en la medida. Esta dispersión es provocada por la difracción en las ranuras, refracción en las lentes y prismas, dispersión en la red de difracción, todo ello hace que la línea se alargue contribuyendo a la medida de un perfil de línea mayor que el real [16, 30]. Generalmente el fenómeno de difracción es dominante y el perfil impuesto por él puede ser descrito por:

$$I = \frac{I_0 \sin^2\left(\frac{\Phi}{2}\right)}{\left(\frac{\Phi}{2}\right)^2} \quad (2.11)$$

Donde $\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} d \sin\theta$, siendo d la anchura de la ranura, θ el ángulo de dispersión y λ es la longitud de onda de la línea. Este perfil senoidal al cuadrado es bien ajustado por un perfil gaussiano, por tanto, podemos afirmar que el ensanchamiento instrumental es gaussiano. Para obtener el ensanchamiento de un equipo experimental, se puede utilizar un tubo de descarga de baja presión y baja temperatura. Estos tubos presentan líneas espectrales muy finas y se pueden utilizar para determinar el valor de la ampliación provocado por el instrumento de medida [30]. Al analizar el espectro de un plasma muy caliente se puede obtener su temperatura iónica a partir de la ecuación (2.7), sin embargo, no se debe utilizar directamente el componente gaussiano de la línea espectral. Si esto ocurre, un error será introducido y el tamaño de este error dependerá del instrumento óptico de observación empleado. Para eliminar este error, se debe separar el componente del ensanchamiento instrumental ($\Delta\lambda_{inst}$) del componente gaussiano ($\Delta\lambda_{medida}$) del perfil de línea medido, el valor restante, según la teoría, es debido al ensanchamiento Doppler ($\Delta\lambda_{Doppler}$) [30]. El ensanchamiento instrumental es removido de un ensanchamiento gaussiano como se muestra a continuación:

$$\Delta\lambda_{Doppler}^2 = \Delta\lambda_{medida}^2 - \Delta\lambda_{inst}^2 \quad (2.12)$$

2.7 Equilibrio

En el equilibrio termodinámico, se debe cumplir que los tres tipos de distribución de energía, función de Planck, distribución de la población de Boltzmann y distribución de velocidades de Maxwell, deben ser válidas y todas deben presentar la misma temperatura, T [1]. En este equilibrio, la función de distribución de Maxwell se aplica a todos los tipos de partículas (moléculas, átomos, iones y electrones) del plasma. El equilibrio químico del plasma es descrito por una cuarta ecuación, conocida como ecuación de Saha, que da la razón entre las densidades de los átomos, y los electrones. Si la radiación y las partículas están juntas en un recipiente cerrado y aislado con una temperatura constante, no hay duda de que exista el

equilibrio termodinámico, sin embargo, este sistema no es de nuestro interés, la radiación no dependerá del tipo de partícula que la emite. Por ejemplo, para un plasma, existe un estado conocido como equilibrio termodinámico local (ETL) [1, 2], donde las poblaciones y velocidades todavía están descritas por las relaciones de equilibrio, aunque la radiación no sea descrita como de cuerpo negro. Al buscar caracterizar este estado, es necesario considerar la excitación y desexcitación por colisiones.

2.7.1 Equilibrio Termodinámico Local (ETL)

Generalmente, los plasmas producidos por láser se encuentran fuera del equilibrio térmico local (ETL), por lo tanto, considerar que el plasma cumple la condición de equilibrio es importante, ya que, las propiedades del plasma tales como la población de los niveles de energía y la distribución de velocidad de las partículas puede ser descrita mediante el concepto de temperatura. Para que el ETL se cumpla, los procesos de colisión electrón-átomo y electrón-ion deben ser extremadamente rápidos y deben dominar los procesos radioactivos. En un sistema que se encuentra en ETL, las partículas tendrán una distribución de velocidad Maxwelliana, la población de las especies de los niveles de energía seguirá la estadística de Boltzmann, los procesos de ionización serán descritos por la ecuación de Saha y la densidad de radiación obedece a la ley de Planck. Por supuesto, para que el plasma este en ETL, la densidad electrónica debe ser suficientemente grande para que los procesos de colisión sean más probables, y la condición de densidad mínima posible para considerar que el plasma se encuentra en ETL, esta descrita por la siguiente ecuación propuesta por McWhirter [33].

$$\eta_e \geq 1.4 \times 10^{14} T_e^{1/2} (\Delta E_{mn})^3 \text{cm}^{-3} \quad (2.13)$$

Donde T_e es la temperatura electrónica en eV, y ΔE_{mn} es la diferencia entre la energía del nivel superior y el inferior (eV).

2.7.2 Equilibrio químico

El equilibrio químico es un estado en el que las concentraciones de las especies de las partículas de una mezcla permanecen constantes en el tiempo. Cuando hay un equilibrio térmico y químico se dice que hay un equilibrio termodinámico. Como las relaciones químicas y los procesos de intercambio de energía térmica tienen diferentes constantes de tiempo, esto sólo se hará posible si el equilibrio térmico está desacoplado del equilibrio químico. En el momento en que el equilibrio termodinámico es asumido, se asume también el equilibrio en las concentraciones de las especies. En un plasma, el equilibrio químico se da entre las concentraciones de las diversas especies atómicas e iónicas y se describe por la siguiente ecuación de Saha:

$$\frac{\eta_{II}}{\eta_I} = \frac{(2\pi m_e KT)^{3/2}}{n_e h^3} \frac{2Q_{II}(T)}{Q_I(T)} \exp\left(-\frac{(E_{ion} - \Delta E_{ion})}{KT}\right) \quad (2. 14)$$

Donde η_I y η_{II} son las densidades de los átomos e iones de la misma especie, n_e es la densidad de los electrones, m_e es la masa del electrón, h es la constante de Planck, $Q_I(T)$ y $Q_{II}(T)$ son las funciones de partición de las especies indicadas, E_{ion} es la energía de ionización del elemento neutro, ΔE_{ion} es la reducción en la energía de ionización del plasma y puede calcularse por

$$\Delta E_{ion} \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2 \eta_e}{\epsilon_0 KT} \right)^{1/2} \quad (2. 15)$$

Capítulo 3

Análisis Cuantitativo

Las técnicas espectroscópicas no interfieren con el plasma y los datos experimentales se obtienen sin perturbarlo [3-14]. La espectroscopia de emisión óptica puede proporcionar el conocimiento cuantitativo de las especies atómicas que forman el plasma. Las medidas de intensidad y forma de las líneas espectrales emitidas permiten la determinación de los parámetros fundamentales para el análisis de un plasma, es decir, su temperatura y densidad electrónica. El análisis de un plasma LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) es basado en la espectroscopia de emisión óptica [1]. La premisa básica de esta técnica es que la intensidad de la luz emitida para una longitud de onda de un estado excitado particular, sea proporcional a la densidad de los átomos en este estado. En el caso de que el plasma esté en equilibrio termodinámico local, la espectroscopia óptica se puede utilizar en la determinación de sus parámetros.

En este capítulo vamos a suministrar las herramientas básicas para realizar un análisis LIBS de una muestra cualquiera.

3.1 Determinación de la temperatura del plasma

La temperatura electrónica de un plasma puede determinarse a través de la ley de distribución de Boltzmann, siguiendo el método descrito por Griem [22]. La medida de la temperatura electrónica usando esta técnica espectroscópica requiere que los estados ligados, de las especies que emiten la radiación examinada, se encuentren en equilibrio termodinámico local (LTE). Esto se puede realizar si los procesos colisionales son más importantes que los procesos radioactivos de decaimiento y recombinación. La intensidad de la línea espectral

emitida I_{ij} es una medida de la población del correspondiente nivel de energía de cierta especie del plasma. Si el plasma se encuentra en LTE, entonces, de acuerdo con la ley de Boltzmann [13, 14, 22] se puede escribir que:

$$I_{ij} = Fn_s \frac{A_{ij}g_i}{Q_s(T)} \exp\left(-\frac{E_i}{KT}\right) \quad (3.1)$$

donde A_{ij} y g_i son la probabilidad de transición y el peso estadístico para el nivel superior, respectivamente. E_i es la energía del nivel excitado i , K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura del plasma, n_s es la densidad total de átomos (o iones), F es un factor experimental [30] y $Q_s(T)$ es la función de partición de la especie atómica considerada. Si los niveles de energía superior de dos líneas espectrales de emisión se separan por una diferencia de energía considerable, es posible utilizar la ecuación (3.1) para estimar la temperatura media de los electrones del plasma.

3.1.1 Ajuste de Boltzmann

Aplicando el logaritmo natural en la ecuación (3.6) y organizando los términos, podemos escribir que [53, 49]:

$$\ln\left(\frac{I_{ij}}{A_{ij}g_i}\right) = -\frac{E_i}{KT} + \ln\left(\frac{Fn_s}{Q_s(T)}\right) \quad (3.2)$$

donde los términos de la ecuación se identifican como:

$$y = \ln\left(\frac{I_{ij}}{A_{ij}g_i}\right), \quad x = E_i, \quad a = \frac{1}{KT}, \quad b_s = \ln\left(\frac{Fn_s}{Q_s(T)}\right) \quad (3.3)$$

Explícitamente se identifica la existencia de una relación lineal entre las variables x e y :

$$y = -ax + b \quad (3.4)$$

Con esta ecuación se puede realizar un ajuste lineal donde $y = \ln(I_{ij}/A_{ij}g_i)$ es representado gráficamente frente a la energía del nivel superior de la transición $x = E_i$ para encontrar el valor de la temperatura del plasma. La inclinación de la recta $a = 1/KT$, en este ajuste, nos proporciona la temperatura de los electrones del plasma. De acuerdo con el modelo que se ha adoptado, esta temperatura es la misma para todas las especies presentes en el plasma. Es bueno observar que para obtener la temperatura electrónica a través de la emisión óptica se deben cumplir algunos requisitos [9]:

- Las transiciones implicadas en el cálculo deben cumplir el criterio de McWhirter [33].
- Las líneas involucradas en el cálculo deben presentar la mayor diferencia de energía posible entre los estados superiores de las transiciones.
- El plasma no puede presentar auto-absorción.
- El ajuste necesariamente debe realizarse con líneas espectrales pertenecientes a la misma especie atómica.

Cuando la segunda condición no se cumple, no siempre es posible obtener una temperatura con este método. Para burlar esta dificultad se puede emplear el diagrama de Saha-Boltzmann que utiliza líneas atómicas e iónicas en el ajuste.

3.1.2 Diagrama de Saha-Boltzmann

La precisión del método CF-LIBS está conectada a la determinación de la temperatura del plasma. Un error en la determinación de la temperatura puede afectar el cálculo de la composición por medio de los valores calculados para las funciones de partición y los coeficientes lineales b_s . Para determinar un valor más preciso para la temperatura generalmente se emplea el método de Saha-Boltzmann [8, 9, 30]. Este método combina las ecuaciones (2.14) y (3.1) para hacer un ajuste con líneas atómicas e iónicas. Dado que el método es derivado a partir de la ecuación de Saha, una energía ($E_{ion} - \Delta E_{ion}$) aproximadamente igual al potencial de ionización del átomo es acoplada al valor de energía de los niveles superiores de los iones. Así, hay un aumento en el valor energético de los

niveles de los iones, lo que aumenta la distancia entre los puntos en el diagrama de Saha-Boltzmann proporcionando un ajuste lineal más preciso y, por consecuencia, la temperatura es determinada con un error menor.

En el diagrama de Saha-Boltzmann las coordenadas para las líneas atómicas e iónicas son dadas por las siguientes expresiones:

$$y = \ln\left(\frac{I_{ij}}{A_{ij}g_i}\right) - z \ln\left[\frac{2}{n_e}\left(\frac{2\pi m_e K T}{h^2}\right)^{3/2}\right] \quad (3.5)$$

$$x = E_i + z(E_{ion} - \Delta E_{ion}) \quad (3.6)$$

dónde $z = 0$ para los átomos neutros y $z = 1$ para los iones. El ajuste de Saha-Boltzmann es escrito en una forma lineal $y = -ax + b_I$, similar al ajuste de Boltzmann, donde la inclinación $a (= 1 / K T)$, en el diagrama de Saha-Boltzmann, proporciona la temperatura T del plasma y la constante lineal $b_I (= \ln(Fn_I/Q_I(T)))$ está relacionada con la concentración de la especie neutra. Para crear un diagrama de Saha-Boltzmann se hace necesario el conocimiento de las intensidades y de algunos parámetros espectroscópicos para las líneas atómicas e iónicas de un mismo elemento [22, 23, 32, 34], además del conocimiento de la densidad electrónica del plasma.

En este método la temperatura debe ser determinada por un proceso iterativo. Al principio, un valor para la densidad es fijado y se estima un valor inicial para la temperatura electrónica, extrapolando un primer valor con la ecuación (3.1), si es posible. Consecuentemente, se hace un ajuste lineal sobre todos los puntos (atómicos e iónicos) en el diagrama de Saha-Boltzmann con los valores calculados de las ecuaciones (3.5) y (3.6) determina un nuevo valor de temperatura, con el que se corrige de nuevo los valores generados por las ecuaciones (3.5) y (3.6). Repitiendo el proceso hasta que los valores de la temperatura convergen para un resultado. El sistema es bien condicionado, y el método converge rápidamente al valor final (en aproximadamente cinco iteraciones) [7, 30].

El problema con este método son las exigencias de que el espectro presente líneas atómicas e iónicas de un mismo elemento y que estas líneas posean sus parámetros catalogados en la literatura [23, 32], además de la necesidad previa del conocimiento del valor de la densidad del plasma.

3.2 Determinación de la densidad del plasma

El átomo de hidrogeno, compuesto sólo por un electrón y un protón, es el sistema atómico más simple y por lo tanto el más estudiado. Es el único sistema atómico que presenta una solución exacta en la teoría cuántica y por poseer apenas un electrón, el átomo de hidrogeno presenta niveles de energía degenerados, siendo un candidato ideal para un diagnóstico de densidad.

El ensanchamiento de las líneas espectrales emitidas por el átomo de hidrógeno depende fuertemente de la densidad de las partículas cargadas en su entorno. La degeneración de sus niveles provoca un efecto Stark lineal que produce una ampliación mucho más pronunciada que el presentado por los demás sistemas atómicos donde el efecto Stark es cuadrático. Generalmente, al calcular el ensanchamiento de sus líneas espectrales, se considera que los átomos de hidrógeno están estáticos, esto quiere decir que no se está considerando el efecto de la temperatura sobre la ampliación de sus líneas. Una descripción completa de cálculos teóricos y también estudios experimentales se puede encontrar en el libro de Griem [22].

En el átomo de hidrógeno, la línea $H\alpha$ es la más pronunciada de la serie de Balmer (656,273nm) siendo la candidata para el cálculo del ensanchamiento Stark, no obstante, es muy sensible a la dinámica de los iones del plasma. Sin embargo, en altas densidades de 10^{22} a 10^{25} m^{-3} los cálculos teóricos y los datos experimentales presentan una gran concordancia. Despreciando la temperatura la siguiente aproximación semi-empírica puede ser empleada [16]:

$$n_e \approx 10.22 \times 10^{22} (\Delta\lambda_{Stark}^{H\alpha})^{1.39} \quad (3.7)$$

en esta expresión $\Delta\lambda_{Stark}^{H\alpha}$ es el ancho a media altura (FWHM) de la componente lorentziana de la transición y la expresión es una función que no tiene en cuenta la temperatura del plasma.

3.3 El método de calibración libre (CF-LIBS)

El método CF-LIBS fue introducido por Ciucci y otros [9] en el año 1999. En esta tesis empleamos el modelo de Ciucci en el análisis cuantitativo de muestras gaseosas [8]. El método CF-LIBS es basado en tres condiciones básicas:

- (I) El plasma tiene que representar la composición química de la muestra, es decir, el plasma debe ser generado a través de una ablación estequiométrica del blanco.
- (II) Durante el tiempo de observación de la señal óptica el plasma debe estar en el estado de equilibrio termodinámico local (LTE).
- (III) El plasma debe ser ópticamente fino, es decir, las líneas espectrales incluidas en el cálculo no deben presentar auto-absorción.

En el ajuste de la ecuación (3.2) las intensidades de las líneas espectrales se extraen de los datos experimentales, los parámetros espectrales A_{ij} , g_i y E_i [32] son tabulados en la literatura, F , $Q(T)$ [34] se determinan del ajuste lineal con las identificaciones hechas en la ecuación (3.3), que es conocida como ajuste de Boltzmann. Como todas las especies atómicas del plasma están a la misma temperatura, el ajuste de Boltzmann de diferentes especies proporciona líneas paralelas, con la misma inclinación y diferentes puntos de interceptación bs . El parámetro bs , (ver ecuación 3.3), es proporcional al logaritmo del factor experimental F veces la concentración de la especie atómica n_s , dividida por la función de partición de esta misma especie $Q_s(T)$. Si el factor experimental F es conocido, se puede calcular la concentración relativa de las especies correspondientes a través de la relación:

$$n_s = \frac{Q_s(T)e^{bs}}{F} \quad (3.8)$$

Si el espectrógrafo usado en los experimentos fue calibrado de forma radiométrica, el factor experimental F es una constante y puede ser determinada a través de la normalización de los valores para las concentraciones de todas las especies atómicas, n_s , del plasma,

$$\sum_s n_s = \frac{1}{F} \sum_s Q_s(T) e^{b_s} = 100\% \quad (3.9)$$

Como la energía del láser aplicada en experimentos LIBS normalmente no es suficiente para eliminar más de un electrón de los átomos, la concentración total de un elemento que compone el plasma es dada por la suma de las concentraciones de sus especies neutras y una vez ionizada,

$$n_s = n_I + n_{II} \quad (3.10)$$

Muchas veces, en un espectro LIBS, no observamos las líneas espectrales de las especies ionizadas. Cuando sólo las líneas espectrales neutras son detectadas en el experimento LIBS, es posible deducir la densidad de las especies iónicas por la ecuación de Saha:

$$\frac{\eta_{II}}{\eta_I} = \frac{(2\pi m_e K T)^{3/2}}{n_e h^3} \frac{2Q_{II}(T)}{Q_I(T)} \exp\left(-\frac{(E_{ion} - \Delta E_{ion})}{K T}\right) \quad (3.11)$$

Donde η_I y η_{II} son las densidades de los átomos e iones de la misma especie, n_e es la densidad de los electrones, m_e es la masa del electrón, h es la constante de Planck, $Q_I(T)$ y $Q_{II}(T)$ son las funciones de partición de las especies indicadas, E_{ion} es la energía de ionización del elemento neutro, ΔE_{ion} es la reducción en la energía de ionización del plasma y puede calcularse por

$$\Delta E_{ion} \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2 \eta_e}{\epsilon_0 K T} \right)^{1/2} \quad (3.12)$$

3.4 Corrección de auto-absorción

El fenómeno de la auto-absorción en un plasma se da cuando los fotones que son emitidos por las especies que componen el plasma son absorbidos por los propios átomos del plasma. Este fenómeno representa un problema en el análisis LIBS, pues la auto-absorción hace que la intensidad de la línea espectral disminuya llevando su anchura a media altura (FWHM) para regiones de mayor ensanchamiento. En consecuencia, una línea que presente auto-absorción

tiene un valor para la intensidad menor que el real y un valor de ensanchamiento mayor que el real, influenciado directamente en la determinación de la temperatura del plasma.

Uno de los requisitos básicos impuestos por el modelo empleado en esta tesis es que el plasma sea transparente a la radiación (no exista auto-absorción), esto, para que se mantenga la linealidad entre la intensidad de las líneas y el número de átomos en el estado cuántico pertinente. En este trabajo el requisito de que la línea no sea auto absorbida se solucionó con el empleo de un modelo para corregir la auto-absorción [7, 20, 21].

Para minimizar la influencia de la auto-absorción en las intensidades de las líneas de emisión fue extraído de la literatura los dos procedimientos más simples. La ausencia de auto-absorción fue verificada y corregida usando los métodos descritos a continuación:

3.4.1 Corrección con la razón de intensidades (“Intensity ratio of two lines correction”).

Cuando dos líneas espectrales tienen el mismo nivel superior, esto es, las líneas pertenecen al mismo multiplete, la razón entre sus intensidades no depende de la temperatura del plasma [7, 20, 21]. La proporción entre las intensidades de las líneas de emisión debe obedecer a la siguiente ecuación:

$$\frac{I_{ij}}{I_{ik}} = \frac{A_{ij}}{A_{ik}} \quad (3.13)$$

3.4.2 Corrección del ancho a media altura (“Full width at half maximum correction”).

Como ya se dijo, el efecto de auto-absorción reduce el pico de intensidad y aumenta la anchura a media altura (FWHM) de las líneas de emisión. Para este efecto Praher B. y otros [7] obtuvieron una relación entre la razón de las intensidades y los ensanchamientos entre una línea ópticamente delgada y ópticamente gruesa,

$$I_{delgada} = I_{gruesa} \left(\frac{\Delta\lambda_{gruesa}}{\Delta\lambda_{delgada}} \right)^{0.819} \quad (3.14)$$

donde I_{gruesa} es la intensidad integrada de la línea y $\Delta\lambda_{gruesa}$ es el componente lorentziano de la anchura a media altura de la línea, ambos valores se obtienen a partir del espectro experimental. En la teoría estándar el ensanchamiento $\Delta\lambda_{delgada}$ está relacionada con la densidad del plasma y puede ser calculado por:

$$\Delta\lambda_{delgada} \approx \Delta\lambda_{stark} \approx 2 \times 10^{-16} \omega(T) n_e \quad (3.15)$$

en donde $\omega(T)$ es conocido como parámetro de ensanchamiento Stark y es débilmente dependiente de la temperatura del plasma. Los parametros $\omega(T)$ son conocidos sólo para unas pocas líneas de algunos elementos que se pueden encontrar en el libro de Griem [22] y en el trabajo realizado por Konjevíc y otros [23].

Generalmente las líneas más fuertes de un espectro atómico, líneas resonantes, son las más absorbidas y este trabajo no fue la excepción. La mayoría de las líneas resonantes y algunas no resonantes, observadas en el espectro experimental, fueron corregidas con las ecuaciones 3.13 y 3.14.

Capítulo 4

Sistema experimental

En este capítulo se muestra el diseño experimental para la creación y diagnóstico de dos plasmas de aire a presión y temperatura ambiente, el primero producido por un láser pulsado Nd: YAG en su longitud de onda fundamental de 1064 nm y el segundo producido con el segundo armónico que es de 532 nm.

4.1 Diseño experimental

El arreglo experimental es mostrado en la Fig. 4.1 y Fig. 4.2. Para la creación del plasma de aire a presión y temperatura ambiente usamos como fuente de emisión un láser Nd: YAG (Spectral Physics serie Quanta-Ray INDI 30) en su longitud de onda fundamental de 1064 nm con duración de pulso de 9 ns, energía del láser de 200 mJ a una tasa de repetición de 10 Hz y en su segundo armónico de 532 nm con duración de pulso de 9 ns, energía del láser de 100 mJ a una tasa de repetición de 20 Hz. La emisión del plasma se enfoca a través de una lente de vidrio de 5 mm de distancia focal, esta lente hace parte de un sistema colimador con el fin de resolver espacialmente la radiación emitida por el plasma, la distancia focal de la segunda lente del sistema óptico colimador coincide con la entrada de la fibra óptica, por último la radiación del plasma se lleva a un espectrómetro Czerny-Turner de 0.55 m (TRIAX 550, Jobin Yvon Horiba); para dispersar el espectro de emisión se emplea una rejilla de difracción de 1200 ranuras/mm (resolución espectral 0.025nm). El espectrómetro se encuentra acoplado a una cámara CCD (Charge-Coupled Device) con un arreglo de 532 x 532 pixeles (CCD-3000, Jobin Yvon Horiba). El proceso de ablación fue realizado a presión y temperatura ambiente con una humedad relativa del 55 %. Se hace incidir el pulso del láser con a un

ángulo de 45° con respecto a la normal de la superficie de un espejo de Nd: YAG, que conduce la radiación del láser hasta una lente convergente con distancia focal de 13 mm, esta lente convergente al ser de vidrio, absorbe el 30 % de la radiación proveniente del láser. El sistema colimador permite realizar desplazamientos en (x, y, z), por medio de este mecanismo de desplazamiento se obtuvo que la intensidad máxima de las líneas atómicas N I se presentaba en una región 2,5 mm con relación a la superficie del blanco, el nitrógeno fue utilizado para el cálculo de la temperatura del plasma. Los principales parámetros del láser y del espectrómetro se resumen en la tabla (4.1).

Tabla 4. 1. Resumen de los parámetros del láser y del espectrómetro.

Láser	λ	Energía	Duración del pulso	Frecuencia de repetición
Nd:YAG	1064nm	200 mJ	9 ns	10 Hz
	532 nm	100 mJ		20 Hz
Espectrómetro	Resolución	Ranura de entrada	Apertura	Distancia focal
Triax	0.025nm	10 — 50 μ m	f/6.4	0.55 m

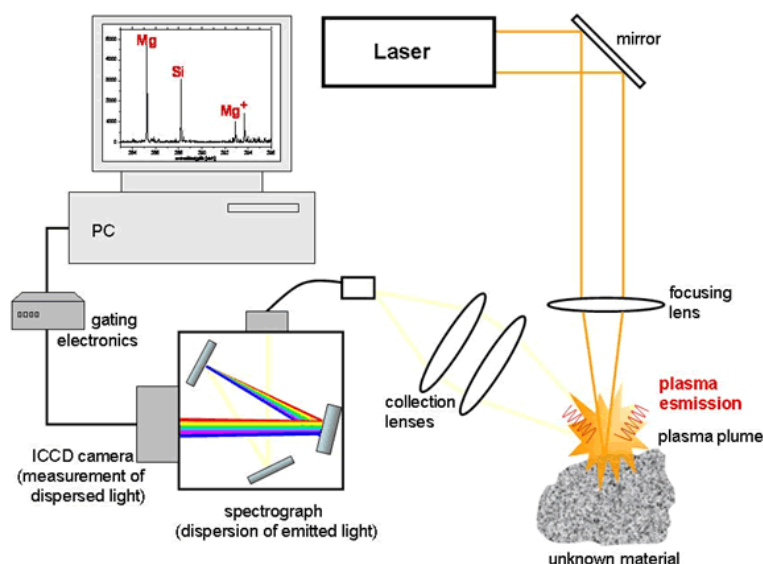


Figura 4. 1. Arreglo del sistema experimental de la técnica LIBS.

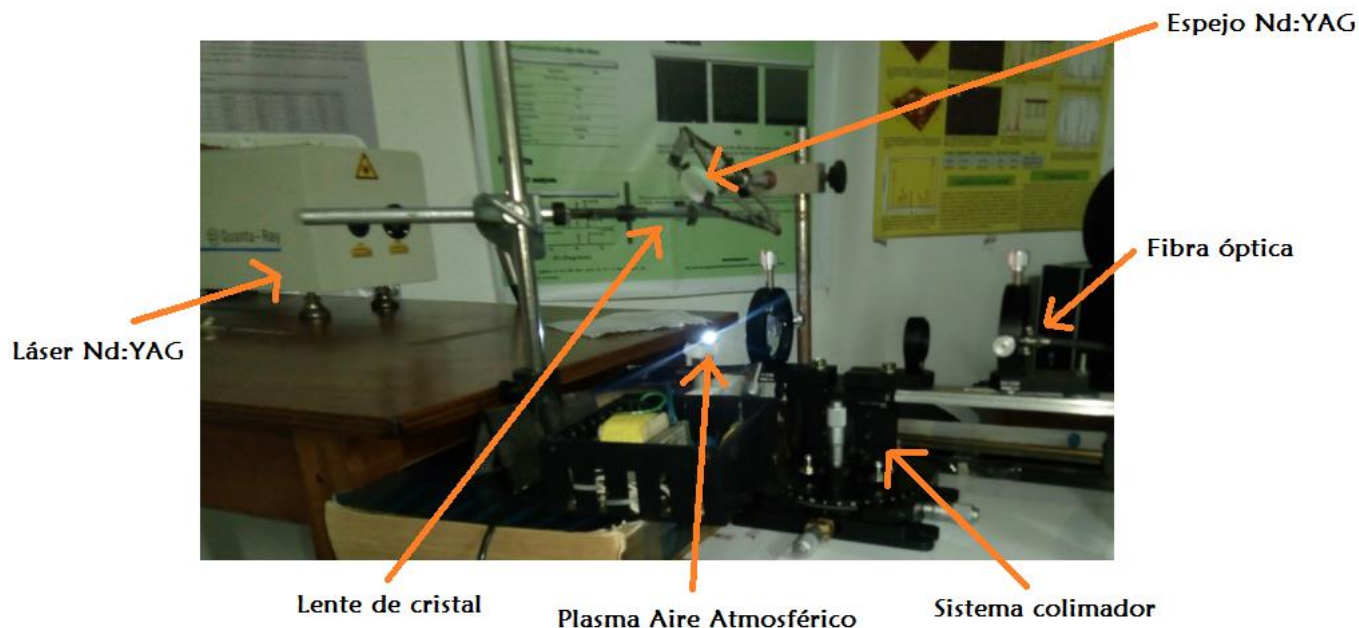


Figura 4. 2. Montaje experimental LIBS en el laboratorio de Plasma (Universidad Tecnológica de Pereira)

4.1.1 Láser Nd: YAG

El láser (amplificación de luz por emisión estimulada de radiación) puede generar una luz de alta intensidad, la cual tiene las siguientes características:

- Monocromática: Longitud de onda definida.
- Colimada: Paralela y convergente.
- Coherente: Viaja en la misma dirección.

Tabla 4. 2. Propiedades físicas y ópticas del Nd: YAG.

Fórmula química	Nd:Y ₃ Al ₅ O ₁₂
Nd(% peso)	0.725
Nd (átomos/cm ³)	$1,38 \times 10^{20}$
Punto de fusión	1970°C
Densidad	$4,56 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
Duración de Fluorescencia	230μs
índice de refracción	1.82(a 1,0μm)

Para la creación de esta radiación, el láser consta de diferentes dispositivos, de los cuales, cada uno cumple con una función fundamental (Fig. 4.3). El medio activo es el Neodimio triplemente ionizado Nd III, que irradia en la longitud de onda del infrarrojo cercano (las propiedades físicas del Neodimio-dopado Yttrium Aluminium Garnet (Nd: YAG) son descritas en la tabla 4.2), el resonador es el elemento que genera la radiación láser, en donde se encuentra inmerso el medio activo, las lámparas de excitación y la cavidad óptica. Esta última consta de dos espejos: un primer espejo semitransparente para permitir la salida del haz de radiación y un segundo que es el de la parte posterior completamente reflectante.

El Nd: YAG es un sistema de cuatro niveles de energía. En este caso, la transición entre niveles de energía se efectúa desde el nivel de energía fundamental (E_0) a una banda de absorción más amplia (E_3), posteriormente las partículas excitadas decaen rápidamente a una banda (E_2). La radiación láser se obtiene en la transición al nivel de energía (E_1) emitiendo un fotón con longitud de onda de 1064 nm. Finalmente, las partículas experimentan una transición rápida no radiactiva hacia (E_0) (ver figura 4.4).

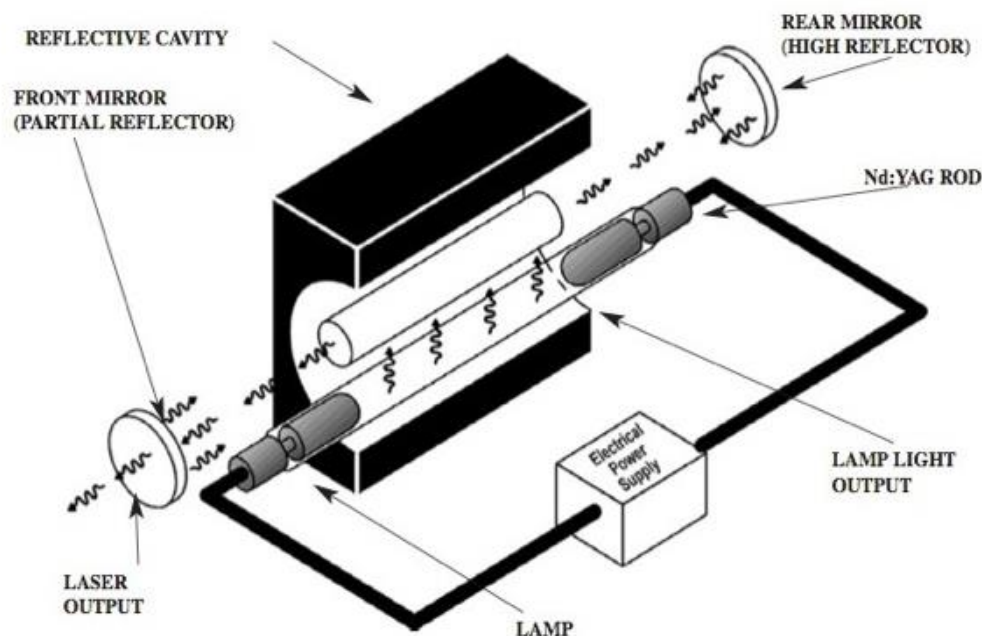


Figura 4. 3. Esquema del láser Nd: YAG.

El resonador es el encargado de producir la radiación y emitir cada vez que la lámpara de excitación dispare, sin embargo, la duración del pulso se alargara, aproximadamente el mismo

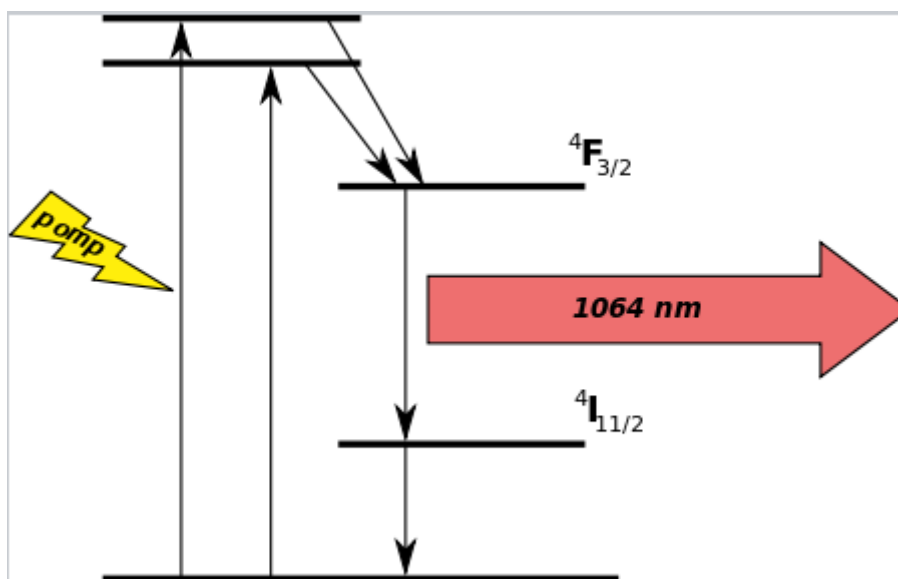


Figura 4. 4. Emisión de un fotón con longitud de onda de 1064 nm.

tiempo de duración del disparo de la lámpara y por lo tanto su pico de potencia será bajo [27]. Cuando se añade un interruptor Q (Q-switch), el resonador acorta el pulso y el pico de potencia de salida aumenta drásticamente. Durante la operación del Q-switch, la lámpara excita los iones de Nd por aproximadamente 200 μ s, generando una gran inversión de población. En el punto de máxima inversión de población, un pulso rápido de alto voltaje aplicado a la celda de Pockel, cambia el Q-switch de pérdida alta a baja; resultando un pulso menor a 10 ns y un pico de potencia en decenas de megavatios. Un pulso corto, pero con una gran potencia es la clave para la utilidad del láser Nd: YAG. Su pico de alta potencia permite la conversión de longitudes de onda a través de procesos no lineales, por ejemplo, doblamiento de frecuencias, mezcla de frecuencias, bombeo de láseres de macromoléculas (Láser Dye) o conversión a frecuencia Raman.

4.1.2 Espectrómetro Czerny-Turner

En los monocromadores que emplean esta configuración óptica la radiación que ingresa por la ranura de entrada es colimada por un espejo (ver Figura 4.5) y luego incide sobre una red de difracción. Esta separa la radiación incidente en las diferentes longitudes de onda que la componen. La luz difractada incide sobre otro espejo que la enfoca en la ranura de salida del monocromador. Los espectrómetros modernos tienen la posibilidad de ser equipados con varias redes de difracción de diferentes características. De esta manera se dota al equipo de

una cierta versatilidad, ya que una sola red puede tener un gran número de líneas por mm y presentar una buena resolución espectral, pero con ella se tiene solo un rango limitado del espectro. Por el contrario, una red con pocas líneas por mm presentara una resolución menor pero un rango más amplio que en el caso anterior. En la realización de experimentos LIBS, la aplicación específica que se requiera decidirá qué tipo de red de difracción resulta la más adecuada para el experimento en cuestión [27].

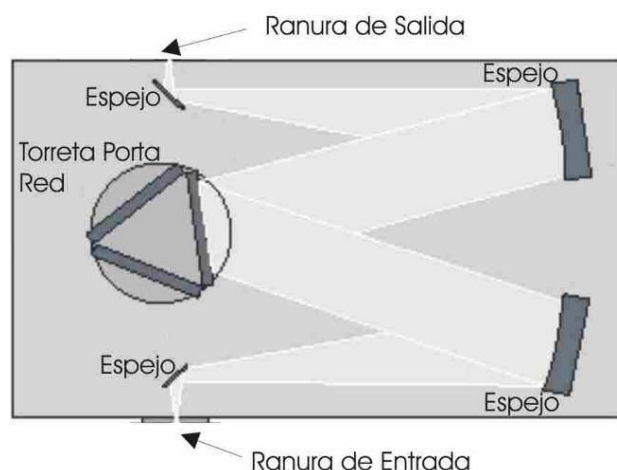


Figura 4. 5. Esquema óptico de un espectrómetro Czerny-Turner.

4.1.3 Espectrómetro Czerny-Turner con óptica imaging.

Los espectrómetros con resolución espacial, suelen denominarse espectrómetros imaging. Son instrumentos en los cuales se reemplazan los espejos planos que se utilizan en los espectrómetros tipo Czerny-Turner por espejos toroidales. Estos últimos permiten que el espectrómetro presente información espacial en la dirección de la rendija de entrada. Con lo cual en el plano focal de salida del espectrómetro se obtiene una imagen (ver Figura 4.6) que en el eje x presenta información espectral y en el eje y espacial. Con esta característica lo que se logra es que la imagen en la ranura de salida coincida punto a punto, en la dirección vertical, con la de entrada. Desde el punto de vista del estudio de los plasmas, esto posibilita tener información espacial del mismo, lo que es importante ya que las especies que emiten se localizan en distintas posiciones del plasma [27].

4.2 Caracterización del plasma

Dependiendo de las características del plasma como tamaño, composición, densidad, temperatura y otras variables relacionadas, se pueden utilizar diferentes técnicas de diagnóstico. La sonda de Langmuir, es una técnica usualmente usada en el diagnóstico de plasma producidos por láser ya que provee los medios para deducir los valores locales de densidad y temperatura electrónica. Una desventaja de esta técnica comparada con otras, es que es una técnica invasiva y por lo tanto podría alterar la medida real. La determinación de los parámetros del plasma con métodos espectroscópicos dependen de la radiación del plasma y se basan en el ancho y en las intensidades de las líneas espectrales.



Figura 4. 6. Imagen de una fibra óptica adquirida con un espectrómetro tipo Imaging. El eje horizontal está calibrado en longitud de onda. El eje vertical representa la ubicación espacial.

4.2.1 Espectroscopia de emisión óptica

Los parámetros principales del plasma producido por láser son la densidad y temperatura; cuando el grado de ionización no es despreciable, es necesario considerar la densidad y temperatura de las diferentes especies que constituyen el plasma, como son: iones, electrones, átomos neutros y moléculas. Las técnicas ópticas desarrolladas para el análisis del plasma en campos como la astrofísica, descargas eléctricas o en fusión nuclear, son las que se aplican a los plasmas producidos por láser. Estas técnicas son particularmente útiles para mediciones en

tiempo y espacio, cuando es necesario estudiar la evolución del plasma. Los métodos de interferometría mediante láser, están basados en el análisis de la estructura de franjas, originadas por el haz del láser penetrando la nube del plasma. Este método permite una determinación muy exacta de la densidad electrónica y es particularmente usado en el inicio de expansión de la pluma, que es cuando, el fuerte continuo asociado con las emisiones del frenado (Bremsstrahlung) y la recombinación, no permiten una clara detección del perfil de las líneas de emisión. La espectroscopia de emisión óptica (OES), resulta ser la técnica más simple para la caracterización del plasma producido por láser, aunque se requiere de varias aproximaciones para obtener una información útil.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los espectros característicos obtenidos por medio de la técnica de espectroscopia de emisión óptica (OES) de un plasma de aire atmosférico a presión y temperatura ambiente. Para el plasma de aire atmosférico se determinó la composición elemental por medio de la técnica de espectroscopia de plasmas inducidos por láser libre de calibración (CF-LIBS). Se identifican especies químicas tales como átomos neutros e iones. La identificación de las líneas atómicas se realizó mediante la comparación de datos suministrados por la base de datos de líneas de espectros atómicos del National Institute of Standards and Technology (NIST) [32].

5.1 Análisis cualitativo

Un plasma de aire atmosférico se generó al enfocar un haz de láser pulsado Nd: YAG (longitud de onda λ de 1064 nm, energía de pulso de 210 mJ, 9 ns de duración a una tasa de repetición de 10 Hz), el otro se generó al enfocar un haz de láser pulsado Nd: YAG (longitud de onda λ de 532 nm, energía de pulso de 100 mJ, 9 ns de duración a una tasa de repetición de 10 Hz). Los espectros LIBS se obtuvieron con un tiempo de integración de 200 ms y una ranura de 15 μm para una posterior identificación de la composición elemental. La figura (5.1) muestra el espectro de emisión en un rango de 400-800 nm del aire atmosférico para una longitud de onda λ de 1064 nm. En el análisis cualitativo de estos espectros podemos identificar líneas de emisión de Oxígeno (O I y O II), Nitrógeno (N I y N II), Argón (Ar I) y de Hidrogeno (H I) [28, 31, 35]. Se utilizó como referencia interna el Nitrógeno, ya que es el elemento más abundante en la atmosfera terrestre y posee probabilidades de transición,

parámetro Stark y niveles de energía catalogados en la literatura [23]. Además de eso, el nitrógeno presenta líneas neutras (N I) y una vez ionizadas (N II) en el rango espectral observado, lo que nos posibilita obtener la temperatura con una mayor precisión a través del diagrama de Saha-Boltzmann. La figura (5.2) muestra el espectro de emisión en un rango de 400-800 nm del aire atmosférico para una longitud de onda λ de 532 nm. En el análisis cualitativo de estos espectros se pueden identificar líneas neutras para el Nitrógeno, Oxígeno e Hidrógeno y líneas una vez ionizadas para el Nitrógeno y el Oxígeno, no se observó líneas de emisión correspondientes al Argón [28]. Nuevamente se utiliza como referencia interna el Nitrógeno.

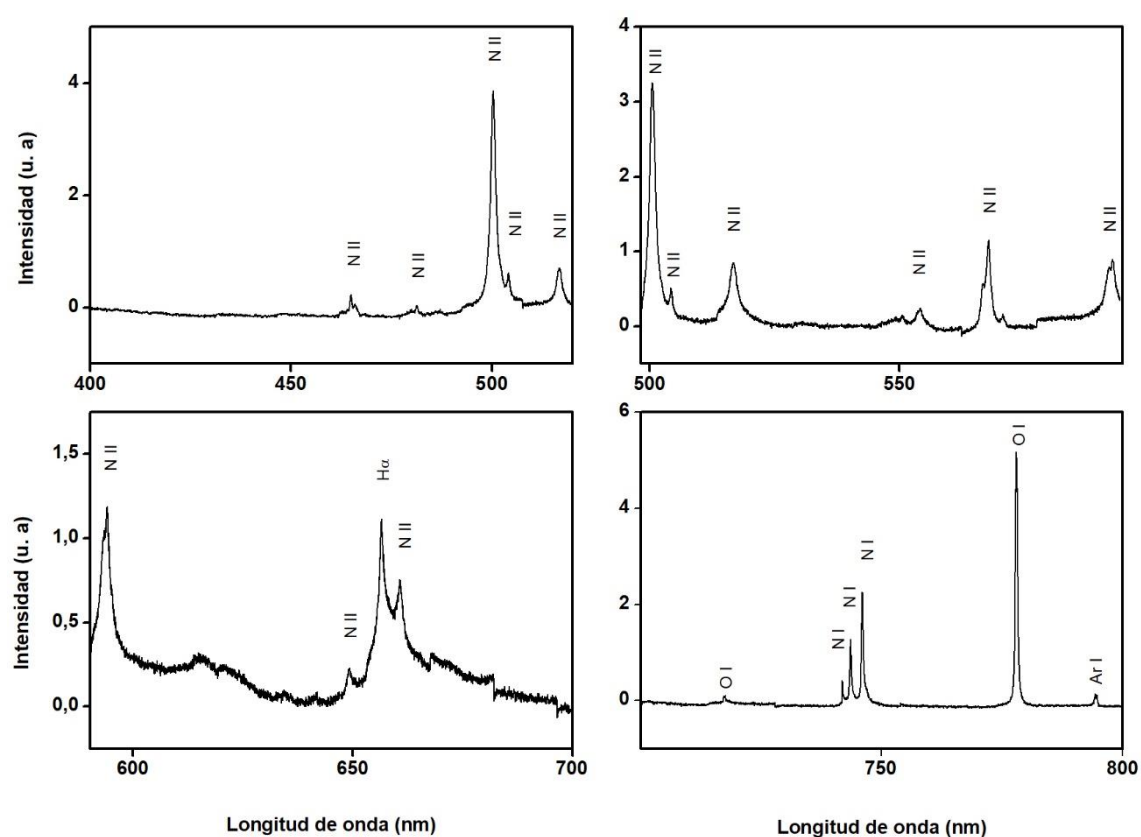


Figura 5. 1. Espectros LIBS mostrando las líneas espectrales de los elementos identificados en el análisis cualitativo para una longitud de onda de láser de 1064 nm.

5.2 Selección y medida de las líneas espectrales

Para obtener un buen análisis cuantitativo se deben seleccionar líneas espectrales apropiadas de cada especie atómica de los elementos presentes en la muestra. Una buena línea espectral a ser usada en el análisis debe estar claramente separada de otras líneas atómicas adyacentes y

poseer probabilidad de transferencia y energía del nivel superior catalogados en la literatura [23, 32]. Algunas líneas pertenecientes a las especies atómicas de los elementos N, O, H y Ar fueron elegidas durante el análisis de los espectros LIBS presentados en la figura (5.1) y (5.2) y están especificadas en la Tabla 5.1. No todas las líneas espectrales encontradas dentro del rango espectral observado estaban bien aisladas, un ejemplo es el Hidrogeno que presentó su línea neutra $H\alpha$ superpuesta con la línea una vez ionizada N II debido a la resolución de nuestro espectrógrafo (véase la figura (5.3)), como el hidrógeno presenta sólo esta línea en la

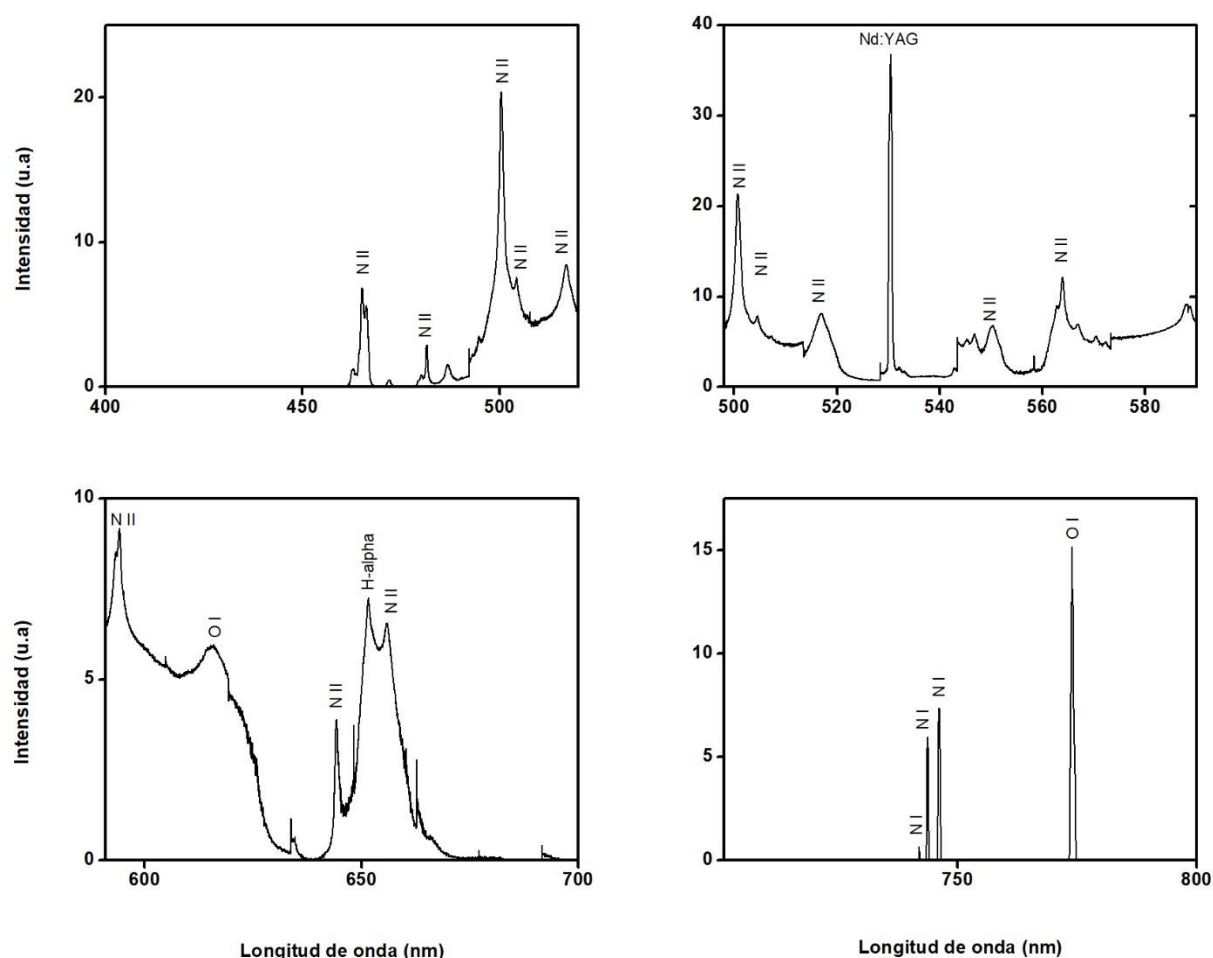


Figura 5. 2. Espectros LIBS mostrando las líneas espectrales de los elementos identificados en el análisis cualitativo para una longitud de onda de láser de 532 nm.

banda espectral observada, fue necesario usar la misma línea de este elemento para conseguir cuantificar la concentración de hidrogeno del aire circundante [36, 37]. La línea de Hidrogeno fue deconvolucionada y se obtuvo la intensidad y el ensanchamiento. En los dos espectros experimentales analizados (ver figura (5.1) y (5.2)) cada línea incluida en la Tabla 5.1 fue

ajustada con una función analítica Voigt, obteniendo su área (Intensidad) y el ancho a media altura.

Los principales efectos que contribuyen al ancho a media altura de una línea LIBS son: el ensanchamiento Stark, el ensanchamiento Instrumental y el ensanchamiento Doppler. Debido al peso atómico presentado por los elementos en el análisis, el ensanchamiento Doppler se hace despreciable y las líneas son efectivamente ensanchadas por la contribución del efecto Stark y la función instrumental. Se conoce que el ensanchamiento Stark recibe un perfil lorentziano y, de acuerdo con nuestras medidas, el ensanchamiento instrumental sigue un perfil gaussiano. Así, las líneas estudiadas poseen un perfil que es dado por la convolución de una gaussiana y una lorentziana descrita como un perfil de Voigt. Muchos estudios utilizan el ensanchamiento Stark para verificar y corregir la auto-absorción presentada por una línea espectral [30]. En este trabajo, obtenemos el ensanchamiento Stark de las líneas analizadas, a través de la siguiente relación:

$$\Delta\lambda_{Voigt} \approx \left[\left(\frac{\Delta\lambda_{Stark}}{2} \right)^2 + \Delta\lambda_{inst} \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{\Delta\lambda_{Stark}}{2} \quad (5.1)$$

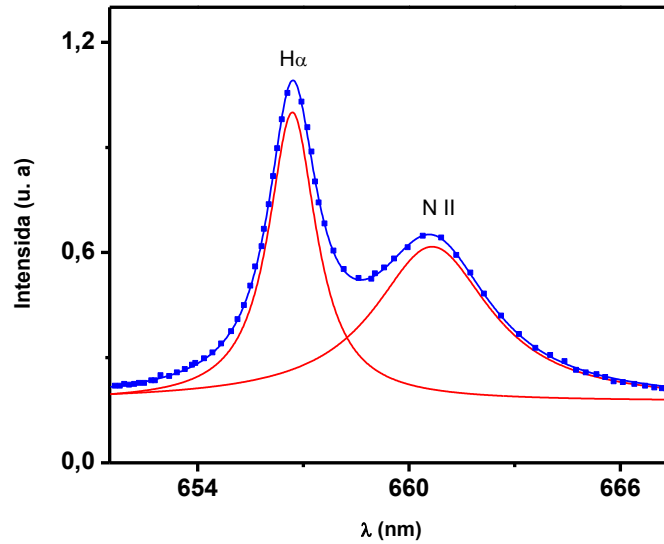


Figura 5. 3. Deconvolución de las líneas de emisión H-alpha y N II: 656,28 nm y 661,06 nm.

donde $\Delta\lambda_{inst}$ es el ensanchamiento provocado por el instrumento óptico de observación (espectrógrafo). Para medir la función instrumental usamos una lámpara de Mercurio (Hg) estabilizada con baja presión obteniendo un perfil gaussiano para cada línea analizada.

5.3 Determinación de los parámetros del plasma

La temperatura es el parámetro más importante en el análisis por la técnica LIBS. Un análisis cuantitativo preciso pasa por una determinación exacta de la temperatura que implícitamente, a través del método de Saha-Boltzmann, depende del valor de la densidad de electrones [19]. Así, antes de determinar la temperatura del plasma se hace necesario conocer su densidad de electrones que fue calculada con la ecuación semi-empírica [ecuación (3.7)].

Como ya fue expuesto, usamos el ensanchamiento Stark de la línea 656,279nm ($H\alpha$) del hidrógeno para obtener un valor de la densidad. Esta línea, debido a la degeneración del átomo que la emite, presenta un ensanchamiento mucho más pronunciado que la resolución de nuestro espectrógrafo, proporcionando un valor muy preciso para la anchura a media altura. En los experimentos LIBS, el efecto Doppler es despreciable para la mayoría de los átomos, lo que no sucede para el hidrógeno, el más ligero y de mayor movilidad entre los átomos. Debido a este hecho, para calcular un valor para la densidad electrónica, se deben separar los ensanchamientos Instrumental y Doppler del ensanchamiento Stark. La línea espectral $H\alpha$ presenta un perfil Voigt generado por la convolución de un perfil gaussiano, proveniente de los ensanchamientos Doppler e instrumental, y un perfil lorentziano que provienen del ensanchamiento Stark. El ensanchamiento instrumental medido para la línea 656,279nm fue de $\Delta\lambda_{inst} \approx 0,3249$ nm y los ensanchamientos Doppler calculadas para cada longitud de onda del láser fueron: $\Delta\lambda_{Dopp}$ (1064 nm) $\approx 0,075$ nm y $\Delta\lambda_{Dopp}$ (532 nm) $\approx 0,079$ nm. El ensanchamiento gaussiano total está dado por $\Delta\lambda_{Gauss} \approx ((\Delta\lambda_{Dopp})^2 + (\Delta\lambda_{inst})^2)^{1/2}$. Con estas informaciones realizamos la deconvolución de la línea $H\alpha$ y obtenemos la componente lorentziana del ensanchamiento Stark presente en la figura (5.4). Los valores de densidad para los dos espectros calculados con la ecuación (3.7) están presentes en la Tabla (5.2)

Tabla 5. 1. Parámetros de las líneas espectrales consideradas en el análisis cuantitativo del aire atmosférico.

Especies	Longitud de onda (nm)	$g_i A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	E_i (eV)
N I	746,831	0,784	11,9955752
N I	744,229	0,476	11,9955752
N I	742,364	0,226	11,9955752
N II	463,054	3,74	21,159916
N II	480,329	2,22	23,246033
N II	500,515	10,3	23,141959
N II	504,510	1,01	20,939965
N II	518,0358	2,14	30,126518
N II	553,536	5,54	27,745867
N II	567,956	3,47	20,665517
N II	594,165	3,83	23,246033
N II	648,205	0,774	20,409133
N II	661,056	4,21	23,474568
O I	715,670	2,52	14,4604126
O I	777,194	2,58	10,7409313
Ar I	794,8176	0,558	13,2826389
H α	656,279	7,94	12,0875051

Tabla 5. 2. Temperatura y densidad de electrones del plasma para los diferentes espectros investigados, antes (LIBS) y después (CF-LIBS) de la corrección de auto-absorción. La temperatura se obtuvo con el diagrama de Saha-Boltzmann y la densidad electrónica se determinó a través del ensanchamiento de la línea H α .

Longitud de onda del láser incidente (nm)	Temperatura (eV)	Temperatura (eV)	Densidad ($\times 10^{22} \text{ m}^{-3}$)
	LIBS	CF-LIBS	
1064	2.183 \pm 0.189	2.208 \pm 0.033	19.05 \pm 0.07
532	2.583 \pm 0.374	2.428 \pm 0.098	61.32 \pm 0.11

El siguiente paso fue obtener la intensidad de las líneas de emisión de las especies neutra e ionizada del nitrógeno para que la temperatura de excitación del plasma pueda ser calculada. Para realizar el cálculo se supone que el plasma está en equilibrio durante la ventana de observación y el valor para la temperatura será único y el mismo valor, dentro del error experimental, debe ser obtenido al realizar el mismo procedimiento con los demás elementos

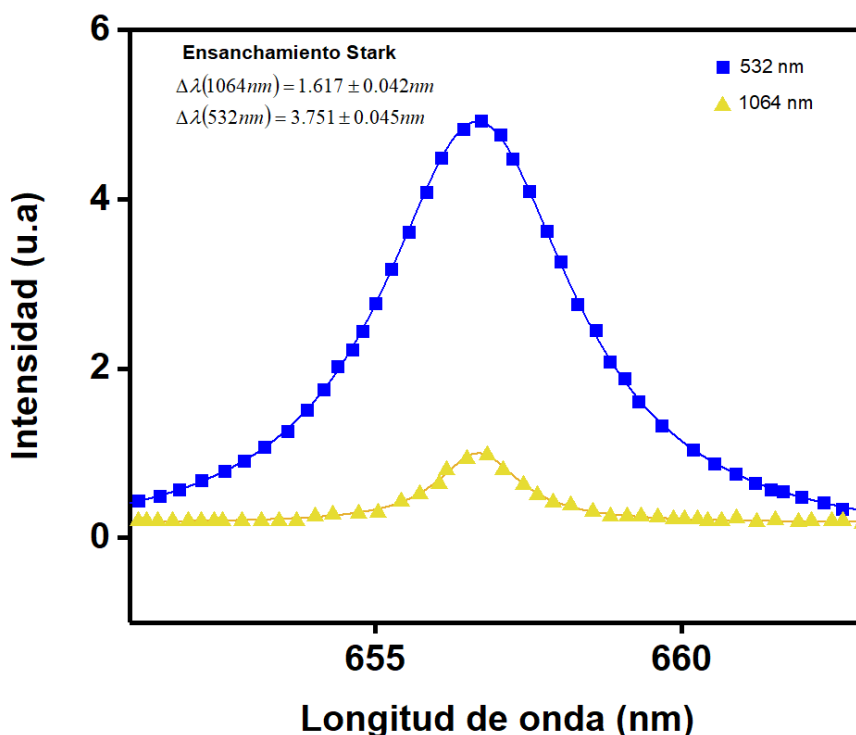


Figura 5. 4. Función Voigt ajustada a los datos experimentales de la línea H-alpha para diferentes longitudes de onda del láser.

presentes en la pluma. Las líneas espectrales del N I y N II, que fueron usadas en el cálculo, están presentes en la Tabla (5.1). Para calcular el valor de la temperatura realizamos un diagrama de Saha-Boltzmann, asumiendo que existe una relación lineal entre las variables (x, y) (ver subsección (3.1.2)). Con el valor para la densidad, las intensidades y los ensanchamientos ya calculados y suponiendo un valor inicial para la temperatura de 1 eV, iniciamos un proceso iterativo, realizando ajustes con las líneas de Nitrógeno en el diagrama de Saha-Boltzmann hasta que el valor de la temperatura converja, obteniendo la primera estimación para la temperatura. Después de la convergencia, usamos los valores encontrados para la temperatura y la densidad para corregir la intensidad de las líneas auto-absorbidas.

Corregido la auto-absorción de las líneas, realizamos un nuevo procedimiento de Saha-Boltzmann iterando hasta que la temperatura no cambie entre un paso y otro. Volvemos a corregir las líneas auto-absorbidas y a realizar otro procedimiento de Saha-Boltzmann hasta que todo el proceso converja y el valor para la temperatura permanezca constante entre un procedimiento y otro (véase la figura (5.5)).

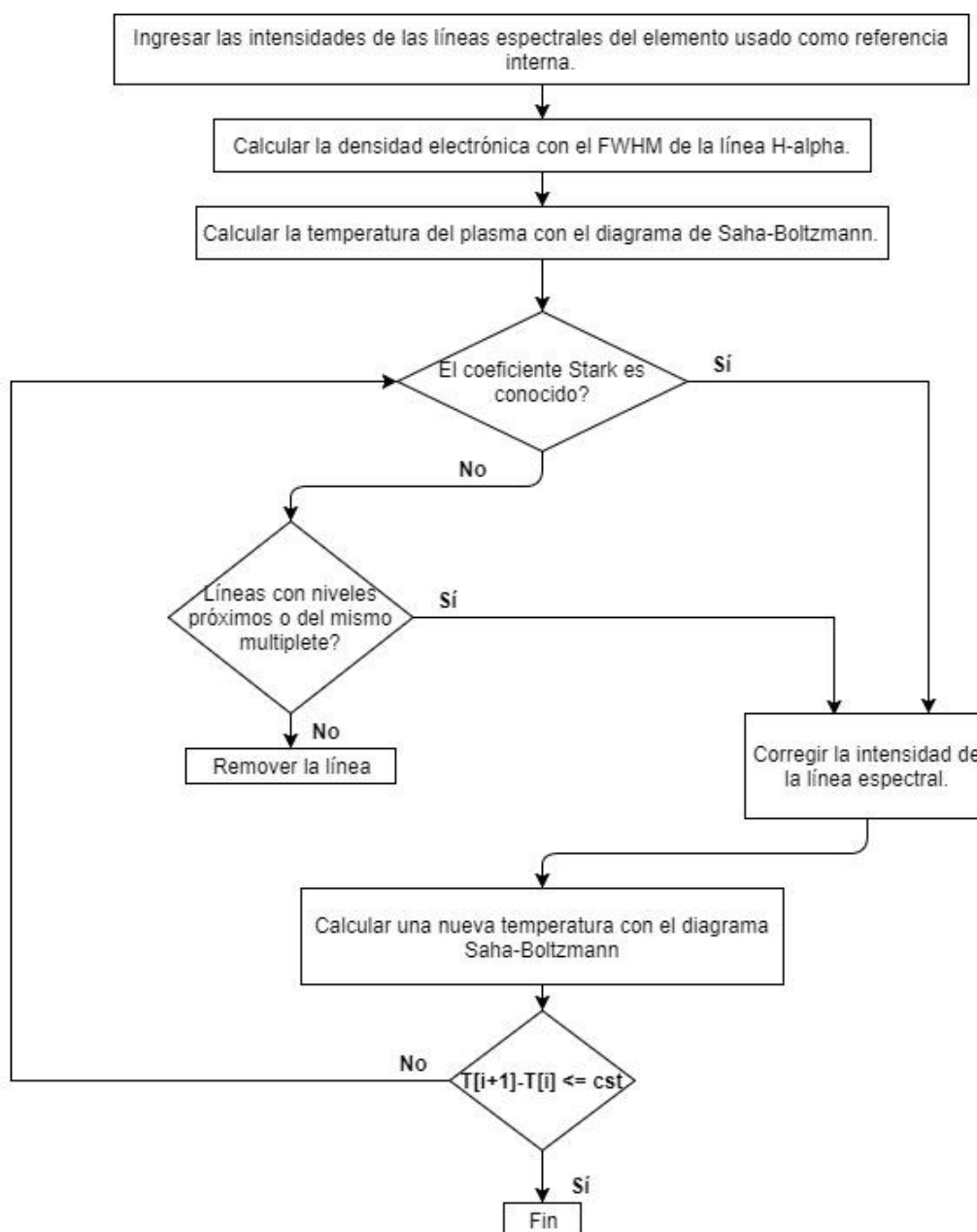


Figura 5. 5. Algoritmo recursivo aplicado al cálculo de la temperatura del plasma con las líneas de emisión espectrales del elemento usado como patrón interno.

En la figura (5.6. a)) presentamos un diagrama de Saha-Boltzmann para el primer proceso de iteración, este diagrama no presenta corrección de auto-absorción, y la temperatura calculada presenta una mayor incertidumbre experimental, en la figura (5.6. b)) presentamos un diagrama de Saha-Boltzmann para intensidades con auto-absorción corregida, en otras palabras, cuando el proceso iterativo termina. Los valores de temperatura para los dos espectros calculados por el método de Saha-Boltzmann están presentes en la Tabla (5.2).

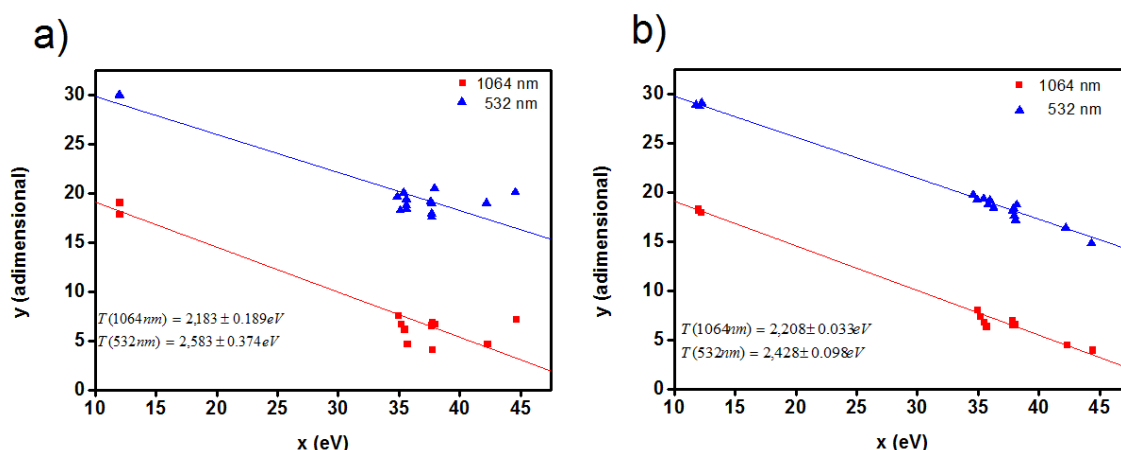


Figura 5. 6. a) Diagrama de Saha-Boltzmann del nitrógeno sin corrección de auto-absorción para espectros obtenidos con diferentes longitudes de onda del láser. **b)** Diagrama de Saha-Boltzmann del nitrógeno con corrección de auto-absorción para espectros obtenidos con diferentes longitudes de onda del láser. Fue sumada una constante en los diagramas con 532 nm para una mejor visualización.

5.4 Corrección de Auto-Absorción

El método LIBS descrito en este trabajo es muy sensible a los efectos de auto-absorción. Aquí, analizamos el efecto de auto-absorción examinando las líneas espectrales por los métodos presentados en la sección (3.4). Cuando una de las líneas espectrales presentes en la tabla 5.1 tiene coeficientes de ensanchamiento colisional, verificamos si esta línea ha sufrido considerablemente o no una auto-absorción analizando la razón entre el valor del ensanchamiento Stark medido y el valor del ensanchamiento Stark calculado por la ecuación (3.15). Teóricamente, si una línea no presenta auto-absorción esta razón debe ser igual a la unidad. El fenómeno de auto-absorción afecta con mayor intensidad las líneas resonantes y las líneas con el nivel superior en un estado de menor excitación, éstas son las líneas que más se dispersan en un ajuste de Boltzmann. Todas las líneas resonantes de este trabajo presentaban coeficientes de ensanchamiento Stark [23, 38] y pudieron ser corregidas por el método de

"full width at half maximum correction". Para dos de los elementos estudiados, N e H, se observaron líneas resonantes en la región espectral recolectada, y estas líneas presentaron una auto-absorción muy fuerte. La estimación del efecto de auto-absorción para las líneas espectrales, las cuales no se encontraron los coeficientes de Stark, se realizaron con el método de la "Intensity ratio of two lines correction" (subsección 3.4.1). Está claro, de la ecuación (3.13), que este método sólo puede ser empleado para corregir la auto-absorción en líneas que comparten el mismo nivel de energía superior, es decir, pertenecen al mismo multiplete. En general, la línea del multiplete con menor probabilidad de transición (o intensidad) no presenta o presenta muy poca auto-absorción y es la elegida para realizar las correcciones. Podemos observar este hecho en el múltiple del N I, líneas 742,364, 744,229 y 746,831 nm, todas provenientes del mismo nivel superior 11,9955752 eV. Dentro de este multiplete la línea 742,364 nm presenta la menor probabilidad de transición y por lo tanto es la línea de menor intensidad del multiplete, esta línea no presentó una auto-absorción considerable en nuestros espectros y cuando fue necesario las demás líneas del multiplete fueron corregidas con ella. En el caso de la línea del N II (518,0358 nm), esta línea no pertenece a ningún multiplete de la tabla I y sus parámetros de ensanchamientos colisionales se desconocen, en este caso se define el parámetro de ensanchamiento Stark como el promedio de los parámetros del mismo multiplete de la transición que se encuentra listado en las tablas de Konjević [23]. Obtuvimos buenos resultados empleando estos dos métodos para corregir la auto-absorción de las líneas espectrales usadas en nuestro análisis, esto puede ser observado en la dispersión de los puntos en los diagramas de Saha-Boltzmann de las figuras 5.6 a) y 5.6-b) donde calculamos la temperatura electrónica del plasma sin y con la corrección de auto-absorción en las líneas espectrales.

5.5 Determinación de la composición del aire atmosférico

La densidad relativa del número de átomos se puede obtener a través de los coeficientes lineales bs de la ecuación (3.3). Para encontrar los valores de estos coeficientes, realizamos ajustes de Boltzmann con las intensidades de cada especie atómica que fueron encontradas en el espectro experimental. En un ajuste de Boltzmann la inclinación de la recta está dada por $-1 / KT$, entonces conocido los valores de las temperaturas para cada uno de los tres espectros observados, quedan establecidos los coeficientes angulares de las rectas ($-1 / KT$) a ser ajustadas. Si el plasma está en equilibrio termodinámico local (LTE) su temperatura es la

misma para todas las especies químicas que lo componen, y la inclinación de la recta en el ajuste de Boltzmann de cada especie debe ser la misma. En consecuencia, fijamos el valor conocido para la inclinación de la recta en el ajuste de cada especie por separado y determinamos los coeficientes lineales de la recta bs . En cada espectro analizado se realizaron dos ajustes, uno sin y otro con corrección en la auto-absorción de las intensidades de las líneas espectrales observadas. Presentamos los ajustes de Boltzmann en la figura 5.7. Al analizar los ajustes antes de realizar correcciones en la auto-absorción de las líneas, figuras 5.7. a) y 5.7. c), podemos observar una mayor dispersión de los datos experimentales desplazando verticalmente la recta ajustada. En las figuras 5.7. b) y 5.7. d), donde las intensidades auto-absorbidas se han corregido, los puntos experimentales están prácticamente sobre la recta ajustada y casi no hay dispersión.

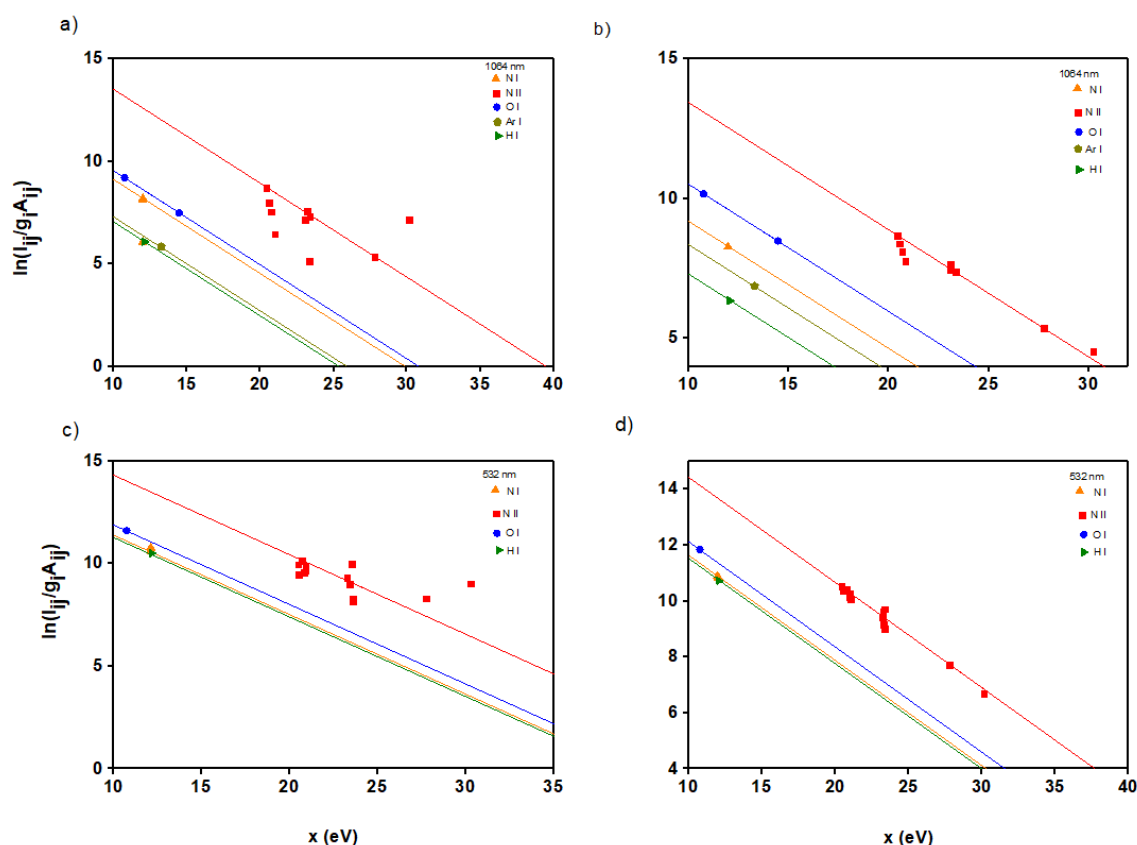


Figura 5. 7. a, c) Ajuste de Boltzmann multi-elemento de las intensidades de las líneas espectrales analizadas antes de la corrección de auto-absorción. b, d) Ajuste de Boltzmann multi-elemento de las intensidades de las líneas espectrales después de la corrección de auto-absorción.

Realizado los ajustes de cada especie, partimos para determinar la densidad relativa del número de átomos a través de las ecuaciones (3.8), (3.9) y (3.10). Para obtener la densidad relativa del número de átomos de los elementos se hace necesario conocer los coeficientes b_s de cada una de las especies atómicas de los elementos presentes en el análisis y muchas veces no es posible por los siguientes factores: las líneas espectrales de una de las especies atómicas presentes en el plasma LIBS pueden estar fuera del rango espectral observado; las líneas pueden estar sobrepuestas a las demás líneas del espectro experimental o las líneas de una especie dada, dentro de la banda espectral observada, presentan muy baja intensidad confundiéndose con el ruido de fondo. Cuando esto ocurre, recurrimos a la ecuación de Saha (ecuación (3.11) que se puede utilizar para calcular una relación entre las densidades de las especies neutras e ionizadas de un mismo elemento. En este trabajo los elementos O y Ar presentaron solamente líneas de emisión de la especie neutra (O I y Ar I) en la banda espectral observada y usamos la ecuación de Saha para calcular la densidad de las especies O II y Ar II, de estos elementos. Los resultados cuantitativos para la densidad relativa del número de átomos de los elementos N, O, Ar e H se determinaron por dos caminos, sin (LIBS) y con (CF-LIBS) corrección de auto-absorción y están presentes en la tabla 5.3. Al analizar la tabla 5.3, podemos observar que la auto-absorción disminuye drásticamente el valor de la densidad de los elementos presentes en el plasma. En un análisis LIBS, el error en la determinación de la densidad de uno de los elementos afecta la determinación de la densidad de los demás elementos porque el método LIBS utiliza una relación de normalización en la que la suma de las densidades de todos los elementos es igual al 100%, proporcionando un valor relativo para los valores de las concentraciones calculadas de los elementos que participan en el análisis.

Tabla 5. 3. Densidad del número de átomos estimada por espectroscopia de plasma inducido por láser sin (LIBS) y con (CF-LIBS) corrección de auto-absorción para dos longitudes de onda del láser diferentes.

Elemento	Real	1064 nm		532 nm	
		LIBS	CF-LIBS	LIBS	CF-LIBS
Nitrógeno	78,084	85,68135404	81,5304114	70,84321782	80,89780854
Oxígeno	20,946	13,54849808	17,26712276	26,76497327	19,00438593
Argón	0,9340	0,767910892	1,11620744	-	-
Hidrógeno	0,1000	0,002236993	0,0862584	2,391808909	0,09780553

Un gráfico de barras es presentado en la figura 5.8, este gráfico presenta una comparación entre los dos valores de densidad del número de átomos de cada elemento encontrado en el análisis de los espectros LIBS con el valor de densidad de átomos encontrado en la literatura para el elemento. Es evidente de la figura 5.10 que las densidades del número de átomos de cada elemento en los dos espectros LIBS están muy cerca del valor encontrado en la literatura. Como en nuestro modelo consideramos el plasma como homogéneo y estacionario, es de esperar que, para tiempos más cortos, o sea, próximos a la formación del plasma, donde las variaciones son mayores, ocurra una mayor dispersión de los valores de densidad del número de átomos calculados con relación al valor encontrado en la literatura [30]. Ya, transcurrido un tiempo más largo, donde las variaciones son más lentas, esperamos que el plasma se acerque más al modelo propuesto, produciendo un mejor resultado para los valores de concentración. Por lo tanto, con el paso del tiempo, los valores de las intensidades de las líneas espectrales experimentan una disminución exponencial y el ruido de fondo pasa a deteriorar la señal óptica observada introduciendo errores en las cuantificaciones.

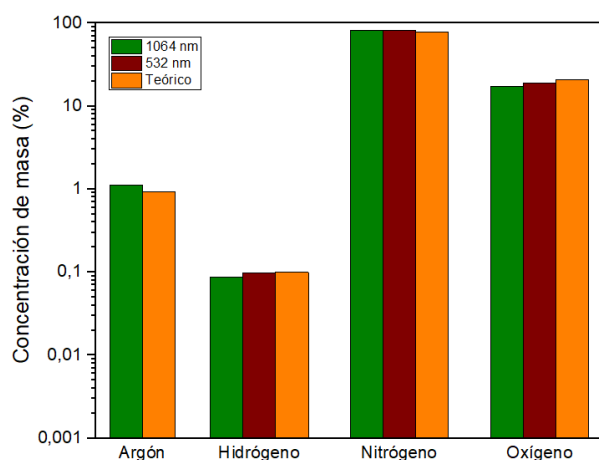


Figura 5. 8. Concentración de masa (%) determinada por CF-LIBS con corrección de auto-absorción para diferentes longitudes de onda de láser, comparando las concentraciones con la literatura.

Capítulo 6

Conclusiones y trabajos futuros

6.1 Conclusiones

El objetivo de este trabajo fue presentar un procedimiento para la aplicación del método CF-LIBS en muestras gaseosas. Este procedimiento está basado en dos puntos: seleccionar un elemento como patrón interno de calibración, este elemento debe contener líneas atómicas e iónicas en el rango espectral observado; el segundo punto consta de comprobar y corregir los efectos de la auto-absorción de las líneas espectrales. Para obtener resultados de concentración confiable por CF-LIBS, es esencial tener una buena estadística. En este trabajo, la estrategia utilizada fue la utilización de Nitrógeno como referencia interna, esto proporcionó informaciones importantes para la calibración de los resultados de densidades de los otros elementos presentes en el aire atmosférico. Lo más importante de utilizar el Nitrógeno como referencia interna es que nos da el control total sobre el diagrama de Saha-Boltzmann proporcionando un mejor valor para la temperatura. La selección de un elemento con parámetros espectrales precisos es necesario para un ajuste exitoso. Para obtener resultados satisfactorios con la técnica CF-LIBS es fundamental que los datos experimentales estén libres de auto-absorción. En esta tesis, se realizó una cuidadosa reducción de los efectos de auto-absorción en las líneas espectrales. Todas las líneas espectrales utilizadas en nuestros cálculos fueron verificadas y, cuando fue necesario, se corrigió la auto-absorción. La intensidad de las líneas seleccionadas fue corregida para auto-absorción por un algoritmo recursivo usando los dos métodos más simples encontrados en la literatura. El resultado exitoso del método CF-LIBS utilizado en esta tesis se debe principalmente a la minimización de la influencia de la auto-absorción sobre las intensidades de las líneas de emisión, y un

diagrama preciso de Saha-Boltzmann. Los resultados para la densidad del número de átomos de los elementos presentes en el aire atmosférico son bastante satisfactorios y demuestran que el procedimiento aquí adoptado para el proceso de análisis por medio del método CF-LIBS brinda confianza. Para una longitud de onda del láser de 1064 nm se obtiene errores porcentuales dentro de un margen de error aceptable, elementos como Oxígeno, Argón e Hidrogeno presentan error mayor al Nitrógeno debido al hecho de que se encontraron muy pocas líneas atómicas y ningún línea iónica, por ende hay una mayor desviación del valor verdadero. Para el caso de la longitud de onda del láser de 532 nm se obtienen errores porcentuales menores al 5 % para elementos como Nitrógeno e Hidrogeno, para el Oxígeno el error porcentual es menor al 10 %, se debe nuevamente al hecho de que solo se encontraron líneas atómicas. Es importante señalar que el aire está formado por moléculas de Nitrógeno, Oxígeno, vapor de agua, entre otras; y no por átomos e iones de estos elementos, por ende se concluye que la energía del láser permite el rompimiento de estas especies moleculares, generando átomos e iones. Para la mayoría de las líneas de los espectros se observó un corrimiento de la longitud de onda hacía el rojo con respecto a las líneas reportadas en el NIST. Este corrimiento de las líneas es debido al efecto Stark producido por la alta intensidad del campo eléctrico del haz láser.

6.2 Trabajos futuros

- Diagnóstico de plasmas producidos por láser usando diferentes técnicas de diagnóstico como: sonda de Langmuir.
- Modelar computacionalmente el plasma de aire atmosférico para comparar con los resultados obtenidos en esta tesis.

Bibliografía

- [1] A. W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter, Laser induced breakdown spectroscopy. Cambridge University Press, 2006.
- [2] R. Noll, “Laser-induced breakdown spectroscopy,” in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, pp. 7–15, Springer, 2012.
- [3] M. Pinto, X. Calderón, E. Mejía, R. Cabanzo, J. C Poveda, “Surface characterization of stainless HP-40 steel using laser induced μ -breakdown spectroscopy (μ -LIBS),” Journal of Physics: Conference Series, vol. 687, 2016.
- [4] G. S. Senesi, N. Senesi, “Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to measure quantitatively soil carbon with emphasis on soil organic carbon. A review,” Analytica Chimica Acta, vol. 938, pp. 7-17, 2016.
- [5] K. K. Ayyalsomayajula, F. Yu-Yueh, J. P. Singh, D. L. McIntyre, J. Jain, “Application of laser-induced breakdown spectroscopy for total carbon quantification in soil samples,” Applied optics, vol. 51, no. 7, pp. B149–B154, 2012.
- [6] D. Díaz, D. W. Hahn, A. Molina, “Laser Induced breakdown spectroscopy (LIBS) for detection of ammonium nitrate in soils,” Proc. of SPIE, vol. 7303, 2009.
- [7] B. Praher, V. Palleschi, R. Viskup, J. Heitz, and J. Pedarnig, “Calibration free laser-induced breakdown spectroscopy of oxide materials,” Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, vol. 65, no. 8, pp. 671–679, 2010.
- [8] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, and E. Tognoni, “New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy,” Applied spectroscopy, vol. 53, no. 8, pp. 960–964, 1999.
- [9] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, “Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art,” Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, vol. 65, no. 1, pp. 1-14, 2010.
- [10] M. Corsi, G. Cristoforetti, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni, “A fast and accurate method for the determination of precious alloys caratage by laser induced

- plasma spectroscopy,” *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, vol. 13, no. 3, pp. 373–377, 2001.
- [11] J. D. Pedarnig, “Pulsed-laser deposition and laser-induced breakdown spectroscopy of functional oxide materials,” *Proc. of SPIE*, vol. 7746, 2010.
- [12] T. Takahashi, B. Thornton, T. Sato, K. Ohki, T. Sakka, “Quantitative chemical analysis of submerged solids using calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy,” *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, vol. 95, pp. 20, 2015.
- [13] Axente E., Hermann J., Socol G., Mercadier L., Beldjilali S. A., Cirisan M., Luculescu C., Ristoscu C., Mihailescu I., Craciun V., “Accurate analysis of indium-zinc oxide thin films via laser-induced breakdown spectroscopy based on plasma modeling,” *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 29, pp. 553–564, 2013.
- [14] Tawfik W., Farooq A., Alahmed Z., Sarfraz M., Ahmad K., Yakuphanoglu F., “Characterization and Analysis of Nanostructured CdO Thin Film using LIBS Technique,” *IEEEExplore*, 2013.
- [15] J. Aguilera and C. Aragon, “Multi-element saha–boltzmann and boltzmann plots in laser-induced plasmas,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 62, no. 4, pp. 378–385, 2007.
- [16] H.-J. Kunze, *Introduction to plasma spectroscopy*, vol. 56. Springer Science & Business Media, 2009.
- [17] V. N. Ochkin, *Spectroscopy of low temperature plasma*, WILEY-VCH, 2009.
- [18] K. Muraoka, M. Maeda, *Laser-aided diagnostics of plasmas and gases*, IOP Publishing, 2001.
- [19] A. El Sherbini, H. Hegazy, and T. M. El Sherbini, “Measurement of electron density utilizing the $h\alpha$ -line from laser produced plasma in air,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 61, no. 5, pp. 532–539, 2006.
- [20] D. Bulajic, M. Corsi, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni, “A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 57, no. 2, pp. 339–353, 2002.
- [21] H. Amamou, A. Bois, B. Ferhat, R. Redon, B. Rossetto, and M. Ripert, “Correction of the self-absorption for reversed spectral lines: application to two resonance lines of neutral aluminium,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 77, no. 4, pp. 365–372, 2003.

- [22] H. Griem, "Spectral line broadening by plasmas, acad," Press, New York, 1974.
- [23] N. Konjević, M. Ivković, and S. Jovíević, "Spectroscopic diagnostics of laser-induced plasmas," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, no. 8, pp. 593–602, 2010.
- [24] T. Fujimoto, *Plasma spectroscopy*. Oxford: Clarendon Press, 2004.
- [25] A. A. Fridman, L. A. Kennedy, *Plasma physics and engineering*, Taylor & Francis Routledge, 2004.
- [26] F. F. Chen, *Introduction to plasma physics and controlled fusion*, Springer, 1984.
- [27] F. C. Alvira, *Espectroscopia de Plasmas Inducidos por Láser (LIBS) aplicada a la caracterización de piezas únicas y productos de interés industrial*. PhD thesis, Facultad de Ciencias Exactas, 2011.
- [28] H. El-Rabii, S. B. Victorov and A. P. Yalin, "Properties of an air plasma generated by ultraviolet nanoseconds laser pulses," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, 2009.
- [29] J. C. Chamorro, *Diagnóstico de la evolución de un plasma de cobre producido por láser pulsado, usando la técnica espectroscopia de emisión óptica*. BSc thesis, Facultad de Ingenierías, 2013.
- [30] J. Uzuriaga, *Um novo procedimento para a análise quantitativa de amostras líquidas usando espectroscopia de plasma induzido por láser*. MSc thesis, Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense, 2016.
- [31] P. Pacheco, F. Racedo, R. Sarmiento, E. Mejia, R. Cabanzo, "Caracterización de espectros de aire, Ar y mezcla aire-argón mediante la técnica de espectroscopia de plasma producido por láser, LPPS," *Revista Bistua*, vol. 7, no. 2, pp. 1-6, 2009.
- [32] National Institute of Standards and Technology (NIST), USA.
<http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASBib1/LineBroadBib.cgi>
- [33] G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell’Aglío, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi, and N. Omenetto, "Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy: beyond the mcwhirter criterion," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, no. 1, pp. 86–95, 2010.
- [34] National Institute of Standards and Technology (NIST), USA.
https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html

- [35] L.M. Franco, J. A. Pérez, H. Riascos, “Estudio espectroscópico de plasmas de aire, cobre y aluminio producidos por láser pulsado,” *Revista Colombiana de Física*, vol. 40, no. 1, pp. 176-179, 2008.
- [36] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni, “Influence of ambient gas pressure on laser-induced breakdown spectroscopy technique in the parallel double-pulse configuration,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 59, no. 12, pp. 1907–1917, 2004.
- [37] S. Yalcin, D. R. Crosley, G. P. Smith, G. W. Faris, “Influence of ambient conditions on the laser air spark,” *Applied Physics B*, vol. 68, pp. 121-130, 1999.
- [38] E. Oks, “Stark widths of hydrogen spectral lines in plasmas: a highly-advanced non-simulative semiclassical theory and tables,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 874, no. 19, 2006.